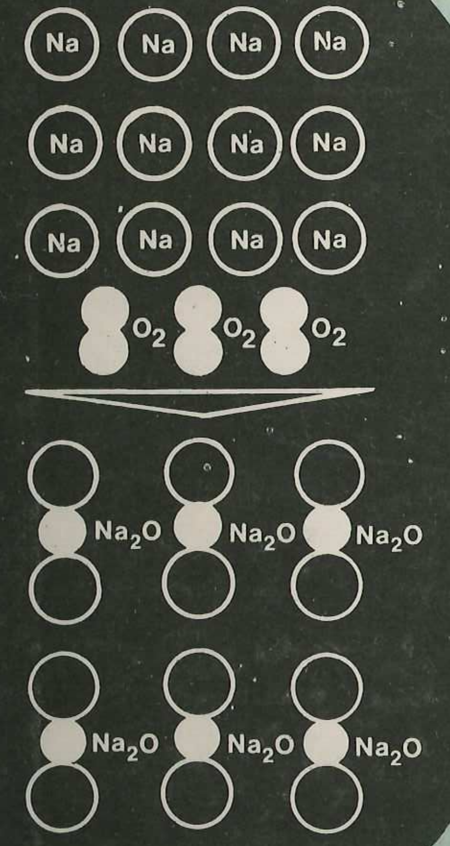
Lei 16,70

MINISTERUL
EDUCAȚIEI
ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Chimia

Manual pentru clasa a VIII-a

VIII



Editura
Didactică
și
Pedagogică
București
1987

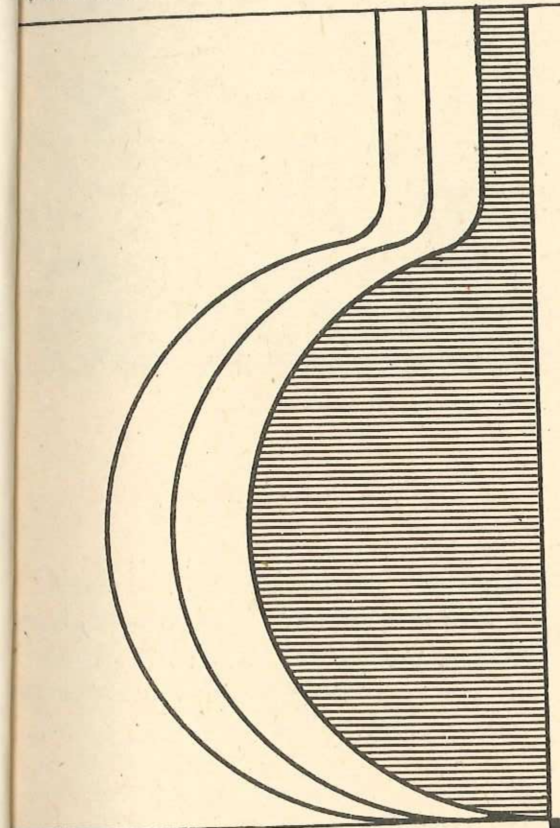
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

Cornelia Gheorghiu
profesor emerit

Dr. Claudia Panait
profesor universitar

Chimia

Manual pentru clasa a VIII-a



Editura Didactică și Pedagogică — București

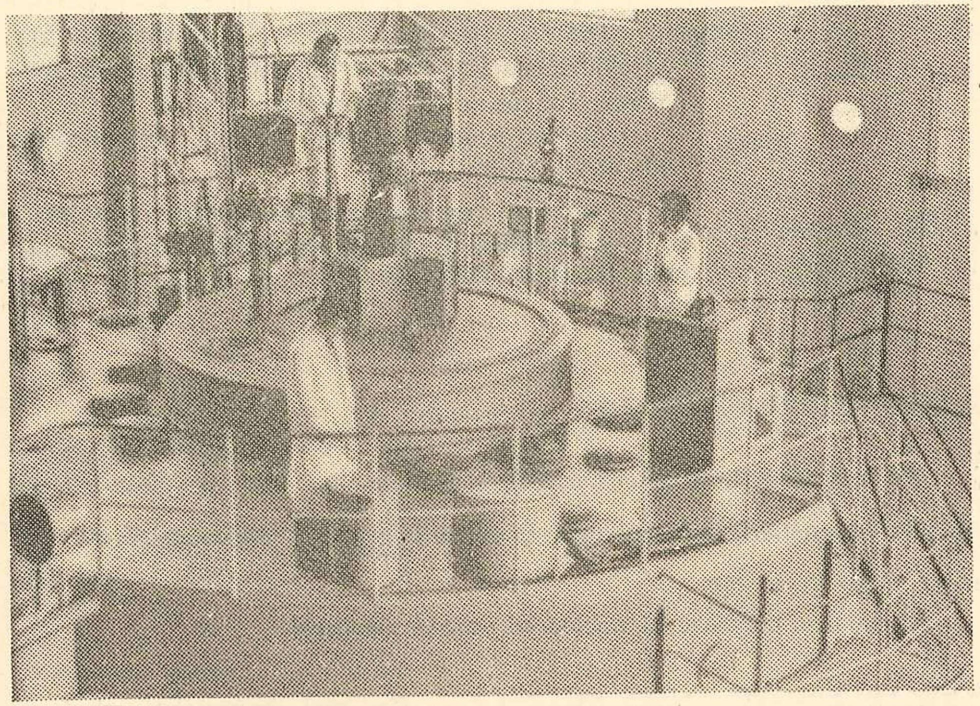
Manualul a fost elaborat în anul 1975 şi a fost revizuit în anii 1977 şi 1980, pe baza programei aprobate de Ministerul Educaţiei şi Învăţămîntului cu nr. 40718/1978.

Capitolele 1—5 au fost elaborate de Cornelia Gheorghiu
Capitolele 6—11 au fost elaborate de Dr. Claudia Panait

Referenţi: Dr. Bednar Victoria conf. univ. — Braşov
Prof. Albu Maria — Timişoara

Redactor de carte: prof. Mihaela Enceanu
Tehnoredactor: Petre Nazaru
Ilustrator: Petre Popescu
Coperta: Nicolae Sîrbu

1 Introducere în studiul elementelor chimice



Reactorul nuclear de la Institutul de Fizică Atomică din Bucureşti

1.1. Structura atomului

Atomul este o componentă a materiei, neutră din punct de vedere electric, de dimensiuni foarte reduse şi cu o structură complexă.

Studii îndelungate au condus la concluzia că atomul se caracterizează prin următoarele proprietăţi:
— este o particulă materială,
— invizibilă,
— în continuă mişcare,
— divizibilă prin procedee fizice,
— neutră din punct de vedere electric,
— poate exista independent,
— participă efectiv în reacţiile chimice.

Atomul se defineşte ca fiind cea mai mică particulă dintr-o substanţă, care, prin procedee chimice obişnuite, nu mai poate fi fragmentată în particule mai simple.

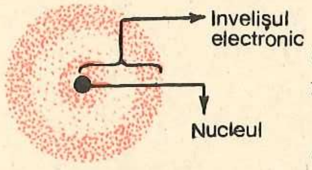


Fig. 1.1. Părţile componente ale unui atom

Diferite substanţe simple sînt alcătuite din atomi diferiţi; aceştia se deosebesc prin structură, masă, dimensiuni şi proprietăţi.

Atomul oricărui element chimic este alcătuit din două părţi distincte:

— partea centrală, numită *nucleul* atomului,

— regiunea exterioară, numită *învelişul electronic* al atomului (fig. 1.1).

1.1.1. Nucleul atomului

Nucleul corespunde unei particule materiale care, într-un volum extrem de mic $\left(\text{diametrul nucleului este de ordinul } \frac{1}{10^{12}} \text{ cm}\right)$, concentrează aproape toată masa atomului.

Particulele cuprinse în nucleu se numesc *nucleoni*.

Ce puteţi presupune despre masa nucleului în comparaţie cu masa atomului?

Cei mai importanţi nucleoni sînt:

— protonul $_{+1}^{1}p$, particulă materială încărcată cu o sarcină electrică pozitivă şi cu masa relativă egală cu 1;

— neutronul $_{0}^{1}n$, particulă materială neutră din punct de vedere electric şi cu masa aproximativ egală cu a protonului.

Fiecare tip de atom are un anumit număr de protoni în nucleu. De exemplu, nucleul atomului de hidrogen are un proton, cel al atomului de heliu 2 protoni etc. Numărul protonilor din nucleu este o caracteristică a atomului. El reprezintă sarcina nucleară a acestuia.

Numărul protonilor din nucleu se numeşte număr atomic şi se notează cu *Z*.

Se deduce deci că numărul atomic al hidrogenului este $Z = 1$, iar al heliului, $Z = 2$.

O substanţă simplă este alcătuită din atomi cu acelaşi număr de protoni în nucleu, deci cu acelaşi număr atomic Z. De exemplu, toţi atomii de hidrogen au 1 proton în nucleu. Ei diferă de atomii de heliu, care au în nucleu 2 protoni, de atomii de oxigen cu 8 protoni în nucleu etc.

În acelaşi timp, atomul este caracterizat şi de numărul total de particule din nucleu (numărul de protoni Z + numărul de neutroni n).

Suma numărului de protoni şi a numărului de neutroni din nucleu se numeşte număr de masă şi se notează cu *A*.

Cele două caracteristici ale atomului, Z şi A, preced simbolul chimic atunci cînd dorim să reprezentăm complet un element. Exemplele de mai sus pot fi reprezentate astfel:

$$\begin{matrix} A = \\ Z = \end{matrix} {}_{1}^{1}\mathrm{H} \qquad \begin{matrix} A = \\ Z = \end{matrix} {}_{2}^{4}\mathrm{He} \qquad \begin{matrix} A = \\ Z = \end{matrix} {}_{8}^{16}\mathrm{O}$$

Din numărul atomic Z şi numărul de masă A se poate deduce numărul neutronilor n cuprins în nucleul atomului:

$$n = A - Z.$$

Se cunosc specii de atomi cu numere atomice Z identice, dar cu numere de masă A diferite.

Speciile de atomi cu acelaşi număr de protoni (deci aceeaşi sarcină nucleară *Z*), dar cu număr de neutroni diferiţi poartă numele de izotopi.

În natură majoritatea elementelor sînt amestecuri de izotopi. În tabelul 1.1 sînt cuprinse o serie de elemente şi principalii izotopi ai acestora.

Tabelul 1.1

Elementul	Numărul nucleonilor			Observaţii
	Protoni $_{+1}^{1}p$	Neutroni $_{0}^{1}n$	Total $Z+n$	
0	1	2	3	4
Hidrogenul H	1 1 1	0 1 2	1 2 3*	Hidrogenul natural cuprinde 99,984% hidrogen uşor $_{1}^{1}$H (protiu) şi 0,016% hidrogen greu $_{1}^{2}$H (deuteriu). Hidrogenul $_{1}^{3}$H (tritiu) se obţine pe cale artificială.

* Izotop radioactiv obţinut în urma unor reacţii nucleare pe care le veţi studia la fizică în clasele superioare.

Continuarea tabelului 1.1

0	1	2	3	4
Carbonul C	6 6 6	6 7 8	12 13 14	Izotopul $^{12}_{6}C$ se găseşte în natură în proporţie de 98,9%, iar izotopul $^{13}_{6}C$ în proporţie de 1,1%.
Azotul N	7 7	7 8	14 15	Izotopul $^{14}_{7}N$ se găseşte în amestecul natural de azot în proporţie de 99,6%, iar izotopul $^{15}_{7}N$ în proporţie de 0,4%.
Oxigenul O	8 8 8	8 9 10	16 17 18	Cel mai frecvent izotop de oxigen este: $^{16}_{8}O$—99,76%. Ceilalţi doi izotopi se găsesc în proporţii foarte reduse: $^{17}_{8}O$ — 0,04%; $^{18}_{8}O$—0,20%.
Siliciul Si	14 14 14	14 15 16	28 29 30	Proporţiile în care se găsesc izotopii siliciului sînt: $^{28}_{14}Si$—92,2%; $^{29}_{14}Si$—4,7%; $^{30}_{14}Si$—3,1%.
Clorul Cl	17 17	18 20	35 37	În mod natural clorul este un amestec de 75,4% izotop $^{35}_{17}Cl$ şi 24,6% izotop $^{37}_{17}Cl$.
Staniul Sn	50 50 50 50 50 50 50 50 50 50	62 64 65 66 67 68 69 70 72 74	112 114 115 116 117 118 119 120 122 124	Staniul se găseşte sub forma unui amestec a 10 izotopi stabili, şi anume: $^{112}_{50}Sn$—0,94%; $^{114}_{50}Sn$—0,65% $^{115}_{50}Sn$—0,33%; $^{116}_{50}Sn$—14,36% $^{117}_{50}Sn$—7,51%; $^{118}_{50}Sn$—24,21% $^{119}_{50}Sn$—8,45%; $^{120}_{50}Sn$—33,11% $^{122}_{50}Sn$—4,61%; $^{124}_{50}Sn$—5,83%
Uraniul U	92 92 92	146 143 142	238* 235* 234*	Toţi cei 3 izotopi ai uraniului emit în mod spontan şi continuu radiaţii, sînt deci izotopi radioactivi

Din tabelul 1.1 rezultă că numărul izotopilor diferă de la un element la altul şi că orice izotop este caracterizat prin numărul atomic Z şi numărul total de particule din nucleu: $A = Z + n$.

* Izotopi radioactivi.

Izotopii se notează prescurtat prin simbolul elementului, precedat de numărul atomic Z şi numărul de masă A. Deci pentru un element E, un izotop oarecare al acestuia se va nota: $^{A}_{Z}E$.

În natură se cunosc însă şi elemente compuse din atomi identici (monoizotopice), ca de ex.: fluorul $^{19}_{9}F$; sodiul $^{23}_{11}Na$; aluminiul $^{27}_{13}Al$, fosforul $^{30}_{15}P$ etc.

Izotopii aceluiaşi element, avînd acelaşi număr atomic Z, au acelaşi număr de electroni şi aceeaşi structură a învelişului electronic, deci şi aceleaşi proprietăţi chimice. Aceştia au însă unele proprietăţi fizice diferite, datorită masei atomice diferite.

Cunoscînd că fluorul are $Z = 9$ şi $A = 19$, determinaţi numărul şi denumirea particulelor componente ale nucleului atomului acestui element.

Nucleul atomului, indiferent cărui atom aparţine, nu se modifică în timpul reacţiilor chimice.

Stabilitatea mare a nucleului se datoreşte existenţei *forţelor nucleare*, care se manifestă prin atracţii foarte puternice între toţi nucleonii.

1.1.2. Învelişul de electroni al atomului

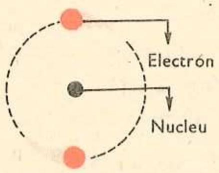


Fig. 1.2. Electronii se deplasează în jurul nucleului cu viteze foarte mari

În jurul nucleului se deplasează, cu viteze foarte mari, particule materiale încărcate negativ, numite *electroni* (fig. 1.2).

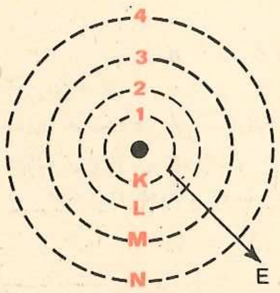
Totalitatea electronilor care gravitează în jurul nucleului formează învelişul de electroni al atomului.

Electronul $_{-1}^{\ 0}e$ este o particulă fundamentală cu sarcină electrică negativă —1, cu masa neglijabilă (de aproximativ 1 840 de ori mai mică decît cea a atomului de hidrogen) şi cu dimensiuni foarte reduse (diametrul său este de $\frac{1,4}{10^{13}}$ cm).

Știind că atomul de clor are $Z = 17$, stabiliți cîți electroni are atomul acestui element.

Deoarece atomul este neutru din punct de vedere electric, numărul sarcinilor negative este egal cu numărul sarcinilor pozitive. În consecință, numărul electronilor din învelișul de electroni este egal cu numărul protonilor din nucleul atomului.

Cercetările au dovedit că învelișul electronic este format din unul pînă la șapte straturi, care înfășoară nucleul la distanțe diferite. Acestea se numerotează de la nucleu spre exterior cu cifre arabe: 1, 2, 3, 4 etc. sau cu litere: K, L, M, N etc. (fig. 1.3).



← **Fig. 1.3.** Straturi electronice

Numărul maxim de electroni, N_{max}, care se pot plasa pe un strat este dat de relația:

$$N_{max} = 2n_s^2$$

în care n_s este numărul stratului*.

Aplicînd relația de mai sus, se poate deduce numărul maxim de electroni de pe un strat.

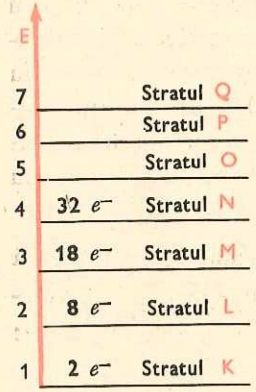
De exemplu:

stratul 1 (K) cuprinde unul pînă la maximum 2 electroni $2 \cdot 1^2$
stratul 2 (L) cuprinde unul pînă la maximum 8 electroni $2 \cdot 2^2$
stratul 3 (M) cuprinde unul pînă la maximum 18 electroni $2 \cdot 3^2$
stratul 4 (N) cuprinde unul pînă la maximum 32 electroni $2 \cdot 4^2$

Structurile de 2 electroni pe primul strat (K), respectiv de 8 electroni pe ultimul strat, cunoscute sub numele de *dublet*, respectiv *octet*, corespund unor structuri stabile.

* *Atenție!* Nu confundați numărul stratului electronic n_s cu numărul neutronilor din nucleu, chiar dacă pentru notare se utilizează aceeași literă n.

Electronii fiecărui strat au anumite energii. Energia electronilor crește de la stratul K spre exterior (fig. 1.4). În ocuparea straturilor electronii tind să se aranjeze pe straturi de energie cît mai joasă, așa cum rezultă din tabelul 1.2.



← **Fig. 1.4.** Graficul variației energiei

Tabelul 1.2

Nr. atomic Z	Denumirea elementului	Simbolul chimic	Nr. electronilor pe straturi K	L	M	Observații
1	Hidrogen	H	1			Un singur electron pe stratul K.
2	Heliu	He	2			Structură stabilă de dublet.
3 4 5 6 7 8 9	Litiu Beriliu Bor Carbon Azot Oxigen Fluor	Li Be B C N O F	2 2 2 2 2 2 2	1 2 3 4 5 6 7		Atomii elementelor au primul strat (K) complet ocupat și stratul doi (L) în curs de completare.
10	Neon	Ne	2	8		Primele două straturi complet ocupate (K-dublet, L-octet).
11 12 13 14 15 16 17	Sodiu Magneziu Aluminiu Siliciu Fosfor Sulf Clor	Na Mg Al Si P S Cl	2 2 2 2 2 2 2	8 8 8 8 8 8 8	1 2 3 4 5 6 7	Atomii elementelor au primele două straturi complet ocupate și stratul trei (M) în curs de completare.
18	Argon	Ar	2	8	8	Pe stratul K structură stabilă de dublet; pe straturile L și M structuri stabile de octet.

Dacă se consideră elementele așezate în ordinea crescîndă a numărului atomic, se remarcă faptul că învelișul electronic a două elemente succesive diferă printr-un electron care poartă numele de *electron distinctiv*.

> Cum se vor repartiza pe straturi electronii elementului care are $Z = 11$?

Electronul distinctiv se plasează, la multe elemente, pe stratul în curs de completare pînă se atinge numărul maxim, iar apoi pe stratul imediat superior*. Întrucît proprietățile elementelor sînt determinate de numărul și repartiția electronilor pe straturi, structura învelișului electronic are o deosebită importanță pentru stabilirea valenței și a proprietăților chimice ale elementelor.

1.2. Sistemul periodic al elementelor

Aranjîndu-se elementele în ordinea crescîndă a sarcinii nucleare, s-a remarcat că unele proprietăți se repetă în mod periodic. Plasînd, unele sub altele, elementele care au același număr de electroni pe ultimul strat, se obține o clasificare reprezentată sub forma unui tabel cunoscut sub numele de sistemul periodic al elementelor (vezi sistemul de la sfîrșitul manualului). Această clasificare are la bază legea periodicității.

Proprietățile fizice și chimice ale elementelor se repetă în mod periodic, deci sînt funcții periodice ale sarcinii nucleare Z.

Analizînd cu atenție structura sistemului periodic al elementelor, se observă că el cuprinde șiruri orizontale numite *perioade* și coloane verticale numite *grupe*.

Șirul cuprins între două gaze rare succesive se numește perioadă. Coloanele verticale care cuprind elementele cu aceeași configurație electronică pe ultimul strat se numesc grupe.

Perioadele sînt în număr de 7 și se notează cu cifre arabe.

După numărul elementelor cuprinse, perioadele se clasifică în două categorii:

— perioade mici — 1, 2, 3 — care cuprind 2 sau 8 elemente;

— perioade mari — 4, 5, 6 — care cuprind 18 sau 32 elemente.

---

* Excepțiile de la această regulă vor fi prezentate parțial în capitolul 11.1 și studiate detaliat în clasele superioare.

Grupele sînt în număr de 18 și se notează cu cifre romane. Dintre acestea, 8 sînt grupe principale (pe fond roșu) și 10 grupe secundare (pe fond albastru).

Grupele principale — I *a*, II *a*, ..., VIII *a* — cuprind elementele în atomii cărora electronul distinctiv se plasează pe ultimul strat.

Grupele secundare — I *b*, II *b*, ..., VIII *b* — cuprind elementele în atomii cărora electronul distinctiv se plasează pe penultimul strat.*

Din punctul de vedere al stratului care primește electronul distinctiv, diferența dintre atomii elementelor situate în grupele principale și secundare rezultă din tabelul 1.3 în care sînt cuprinse elementele perioadei a 4-a.

Tabelul 1.3

Denumirea	Simbolul chimic	Nr. atomic Z	Repartiția electronilor				Observații
			K	L	M	N	
Potasiu	K	19	2	8	8	1	Elemente situate în grupele principale I și II ale sistemului periodic
Calciu	Ca	20	2	8	8	2	
Scandiu	Sc	21	2	8	9	2	Elemente situate în grupele secundare ale sistemului periodic și care primesc electronul distinctiv pe penultimul strat
Titan	Ti	22	2	8	10	2	
Vanadiu	V	23	2	8	11	2	
⋮							
Fier**	Fe	26	2	8	14	2	
⋮							
Zinc**	Zn	30	2	8	18	2	
Galiu	Ga	31	2	8	18	3	Elemente situate în grupele principale III-VIII ale sistemului periodic și care primesc electronul distinctiv pe ultimul strat
Germaniu	Ge	32	2	8	18	4	
Arsen	As	33	2	8	18	5	
Seleniu	Se	34	2	8	18	6	
Brom	Br	35	2	8	18	7	
Kripton	Kr	36	2	8	18	8	

Grupele secundare corespunzătoare lantanidelor și actinidelor cuprind elementele în atomii cărora electronul distinctiv se plasează pe antepenultimul strat (vezi tabelul 1.4).

---

* Cauza care determină plasarea electronului distinctiv pe stratul exterior sau pe unul din straturile interioare va fi studiată în clasele superioare.

** **Rețineți structura învelișului electronic al atomilor de fier și de zinc, întrucît aceste elemente vor fi studiate la sfîrșitul anului școlar.**

Tabelul 1.4

Denumirea	Simbolul chimic	Nr. atomic Z	Repartiția electronilor							Observații
			K	L	M	N	O	P	Q	
Lantan	La	57	2	8	18	18	9	2		Elemente numite lantanide care primesc electronul distinctiv pe stratul N (antepenultimul strat).
Ceriu	Ce	58	2	8	18	20	8	2		
Praseodim	Pr	59	2	8	18	21	8	2		
Neodim	Nd	60	2	8	18	22	8	2		
Promețiu	Pm	61	2	8	18	23	8	2		
Samariu	Sm	62	2	8	18	24	8	2		
⋮	⋮	⋮	⋮							
Tuliu	Tm	69	2	8	18	31	8	2		
Yterbiu	Yb	70	2	8	18	32	8	2		
Lutețiu	Lu	71	2	8	18	32	9	2		Elemente care primesc electronul distinctiv pe penultimul strat.
Hafniu	Hf	72	2	8	18	32	10	2		

Fig. 1.5. Căsuța carbonului din sistemul periodic

Din intersecțiile liniilor care delimitează grupele și perioadele rezultă „căsuțe" în care se notează simbolul elementului, numărul atomic Z și uneori masa atomică. În figura 1.5 este reprezentată căsuța elementului carbon. Masa atomică, în acest caz, este egală cu numărul de masă A.

1.2.1. Legătura dintre structura atomului și sistemul periodic

Numărul atomic Z, notat pentru fiecare element, este de mare importanță întrucît el *indică:*

— *numărul protonilor din nucleul atomului;*

— *numărul electronilor din învelișul de electroni;*

— *ordinea în care se succed elementele în sistemul periodic* (numărul de ordine).

De exemplu, atomul de oxigen $\left(^{A=16}_{Z=8}\,O\right)$ conține 8 protoni în nucleu și 8 electroni în învelișul de electroni. Oxigenul este deci al 8-lea element în sistemul periodic.

Pentru elementele din grupele principale *numărul electronilor de pe ultimul strat este egal cu numărul grupei*. De exemplu, magneziul și calciul sînt situate în grupa a II-a principală, pentru că atomii lor au doi electroni pe ultimul strat. Cunoscînd deci în ce grupă este situat un element, se poate determina numărul electronilor de pe ultimul strat al atomului respectiv.

În ce perioadă și în ce grupă va fi situat elementul cu $Z = 9$?

Ce configurație electronică are elementul situat în perioada a 3-a, grupa a VI-a?

Numărul straturilor electronice este egal cu numărul perioadei. De exemplu, magneziul și aluminiul sînt situate în perioada a 3-a, pentru că au în curs de completare stratul al 3-lea (M).

Cunoscînd deci în ce perioadă este situat un element, se poate deduce numărul stratului periferic în curs de completare.

1.3. Elemente cu caracter electropozitiv și elemente cu caracter electronegativ

În tendința de a ajunge la o structură stabilă (dublet sau octet), sub influența unor factori externi, un atom poate ceda sau accepta unul sau mai mulți electroni. În consecință atomul își pierde caracterul neutru și capătă fie o sarcină electrică pozitivă, egală cu numărul electronilor cedați, fie o sarcină electrică negativă, egală cu numărul electronilor acceptați.

Atomul încărcat cu sarcină electrică, datorită numărului diferit de electroni în comparație cu numărul protonilor din nucleu, se numește ion. Transformarea unui atom în ionul respectiv se numește ionizare.

Atomii cu un număr mic de electroni pe ultimul strat (1—3 electroni) au tendința de a forma ioni pozitivi.

De exemplu:

$Na\cdot \longrightarrow Na^+ + e^-$
Atom de sodiu → Ion de sodiu

$Mg: \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$
Atom de magneziu → Ion de magneziu

$\dot{A}l: \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$
Atom de aluminiu → Ion de aluminiu

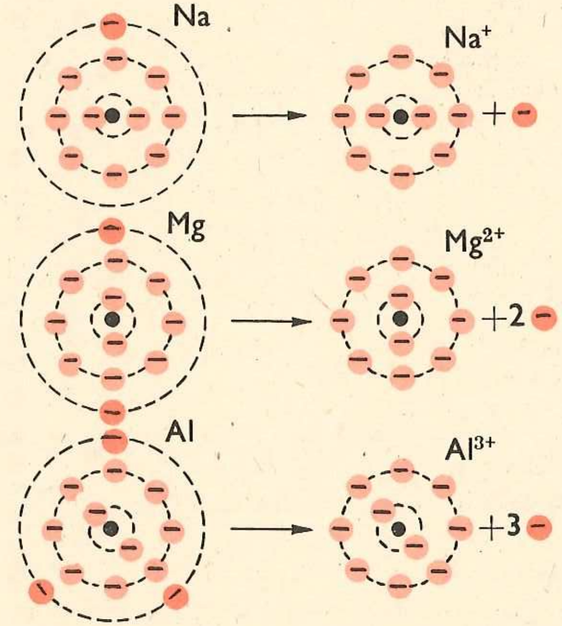


Fig. 1.6. Ionizare prin cedare de electroni →

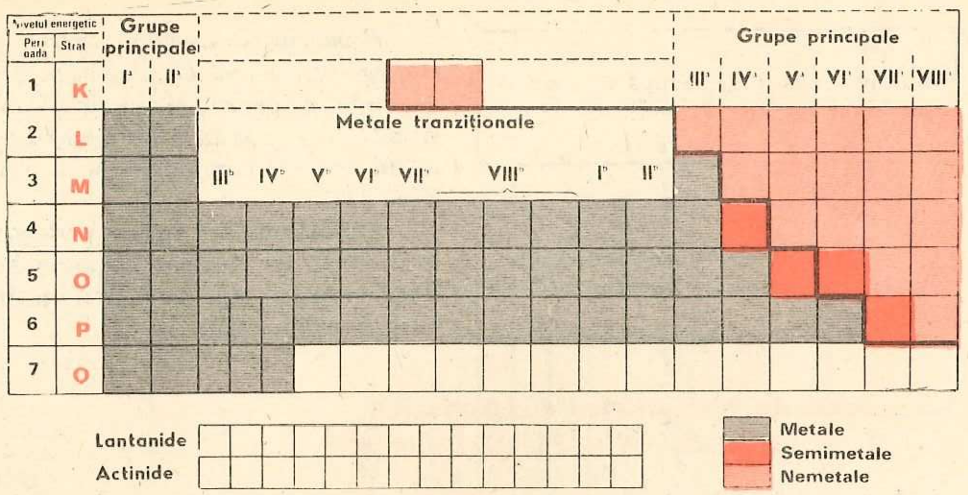


Fig. 1.7. Poziția metalelor și nemetalelor în sistemul periodic

> Reprezentați procesul de ionizare al atomului de calciu.

Elementele care au tendința de a forma ioni pozitivi se numesc *elemente cu caracter electropozitiv*. Metalele au caracter electropozitiv și se găsesc situate în sistemul periodic în grupele principale I, II și III, în partea de jos a grupelor IV, V, VI principale și în toate grupele secundare (fig. 1.7).

Atomii care au 7—5 electroni pe ultimul strat au tendința de a forma ioni negativi.

De exemplu:

$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-$

Atom de clor — Ion de clor

$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{S}}\cdot + 2e^- \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{S}}:^{2-}$

Atom de sulf — Ion de sulf

$:\dot{\underset{\cdot}{P}}\cdot + 3e^- \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}:^{3-}$

Atom de fosfor — Ion de fosfor

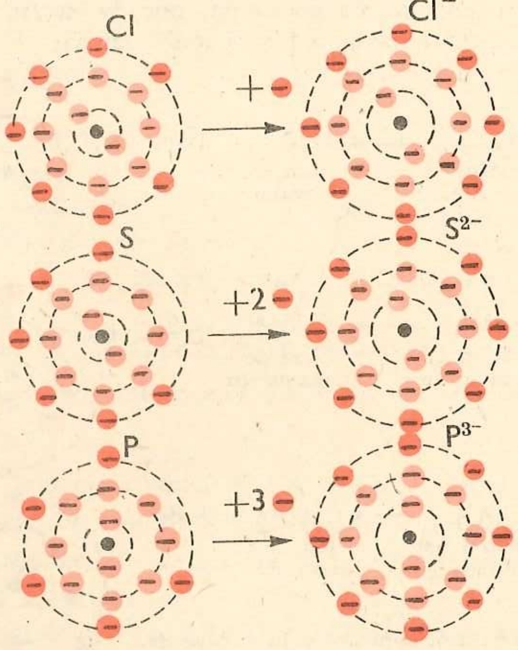


Fig. 1.8. Ionizarea prin acceptare de electroni

> Reprezentați procesul de ionizare a atomului de oxigen

Elementele care au tendința de a forma ioni negativi se numesc *elemente cu caracter electronegativ*. Nemetalele au caracter electronegativ și se găsesc în sistemul periodic în grupele principale VII, VI, V și IV, deasupra liniei îngroșate (fig. 1.7).

Valența elementelor ai căror atomi se transformă ușor în ioni se numește electrovalență.

Electrovalența elementelor cu caracter electropozitiv este pozitivă și egală cu numărul electronilor cedați; electrovalența elementelor electronegative este negativă și egală cu numărul electronilor acceptați.

Teme de control

1. Se dau elementele cu următoarele caracteristici:

$\begin{matrix} A = 12 \\ Z = 6 \end{matrix}C$; $\begin{matrix} A = 13 \\ Z = 6 \end{matrix}C$; $\begin{matrix} A = 14 \\ Z = 6 \end{matrix}C$

$\begin{matrix} A = 28 \\ Z = 14 \end{matrix}Si$; $\begin{matrix} A = 29 \\ Z = 14 \end{matrix}Si$; $\begin{matrix} A = 30 \\ Z = 14 \end{matrix}Si$

și se cere să se determine:

a) ce particule cuprinde nucleul fiecărei specii de atom,

b) structura învelișului electronic pentru fiecare element dat,

c) poziția în sistemul periodic al elementelor.

2. Cunoscînd că un element are pe stratul L 6 electroni, stabiliți:

a) care este elementul,

b) structura atomului respectiv,

c) poziția în sistemul periodic,

d) caracterul chimic și electrochimic al elementului dat.

3. Ce ioni pot forma atomii următoarelor elemente: calciul $Z = 20$; sulful $Z = 16$; litiul $Z = 3$ și fluorul $Z = 9$.

1.4. Legături chimice

În reacțiile chimice atomii elementelor tind să-și realizeze pe ultimul strat structura stabilă a gazului rar cel mai apropiat. Ca urmare, se produc interacții prin intermediul electronilor, formînd așa-numitele ***legături chimice*** între atomi.

Legăturile chimice se realizează fie prin ***cedare*** sau ***acceptare*** de electroni, fie prin ***punere în comun*** a unuia sau a mai multor electroni.

Electronii care participă la realizarea legăturilor chimice se numesc electroni de valență.

Cele mai importante *tipuri de legături chimice* sînt:

— *legătura electrovalentă* sau *ionică*, creată în urma unui transfer de electroni (cedare-acceptare);

— *legătura covalentă* sau *atomică*, creată prin punere în comun de electroni.

1.4.1. Legătura electrovalentă sau ionică

Elementele cu caracter puternic electropozitiv, în reacție cu elementele cu caracter puternic electronegativ, formează compuși care prezintă legătură ionică sau electrovalentă.

În formarea legăturii ionice se disting două etape:

Etapa I: formarea ionilor.

Etapa a II-a: exercitarea forței electrostatice de atracție dintre ionii de semn contrar formați.

Să luăm drept exemplu formarea oxidului de sodiu și a clorurii de magneziu:

Etapa I

$2Na\cdot \longrightarrow 2\ Na^+ + 2e^-$

$:\ddot{O}\cdot + 2e^- \rightarrow :\ddot{O}:^{2-}$

$Na\cdot + \cdot\ddot{O}: + Na\cdot \rightarrow 2\ Na^+ + O^{2-}$

$Mg: \longrightarrow Mg^{2+} + 2e^-$

$2:\ddot{Cl}\cdot + 2e^- \rightarrow 2:\ddot{Cl}:^-$

$Mg: + 2\cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$

Etapa a II-a

$2Na^+ + O^{2-} \rightarrow 2Na^+O^{2-}$

Ioni de sodiu; Ion de oxigen; sau Na_2O Oxid de sodiu (compus ionic)

$Mg^{2+} + 2Cl^- \longrightarrow Mg^{2+}\,2Cl^-$

Ioni de magneziu; Ioni de clor; sau $MgCl_2$ Clorură de magneziu (compus ionic)

> Reprezentați formarea legăturii ionice în cazul compușilor KCl și CaO.

Compușii ionici formați, Na_2O și $MgCl_2$ sînt neutri din punct de vedere electric și au o stabilitate mult mai mare decît cea a atomilor inițiali, întrucît ionii componenți au structuri stabile de octet.

Legătura chimică care se stabilește între ionii de semn contrar se numește legătură ionică sau electrovalentă.

În general, substanțele ionice prezintă puncte de topire ridicate datorită puternicelor forțe de atracție care se exercită între ioni.

În soluție și topitură, ionii capătă mobilitate mare, fapt care explică proprietatea compușilor ionici de a fi buni conducători de electricitate (fig. 1.9).

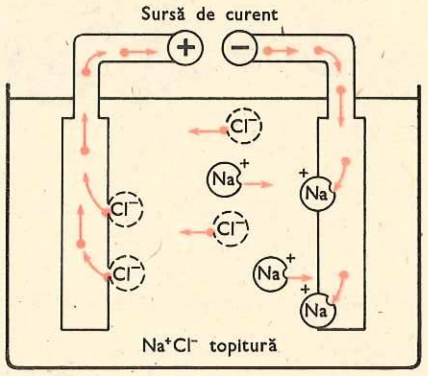


Fig. 1.9.
Mobilitatea ionilor în topitură

Compușii ionici nu formează molecule, ci rețele cristaline în care ionii de semn contrar alternează.

1.4.2. Legătura covalentă

Din paragraful 1.4. se cunoaște că atomii elementelor, în tendința de a-și realiza pe ultimul strat structura stabilă a gazului rar cel mai apropiat, pot pune în comun unul sau mai mulți electroni de valență formînd astfel legături covalente între atomi.

Această legătură este specifică elementelor cu caracter electrochimic identic sau puțin diferențiat.

De exemplu, atomii de hidrogen pun în comun cîte un electron și formează molecule diatomice H_2, în care fiecare atom de hidrogen dobîndește o structură stabilă de dublet (fig. 1.10).

Atomii de fluor formează, în mod similar, molecule diatomice de F_2, în care fiecare atom capătă o configurație stabilă de octet (fig. 1.11).

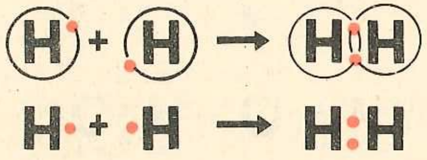


Fig. **1.10.**
Formarea moleculei de hidrogen

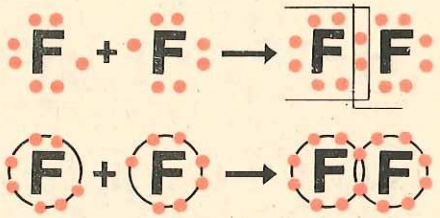


Fig. 1.11.
Formarea moleculei de fluor

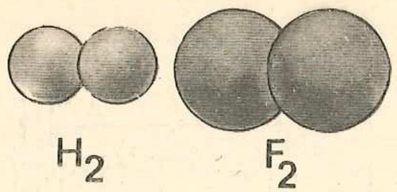


Fig. 1.12. Modele compacte ale moleculelor de H_2 și F_2

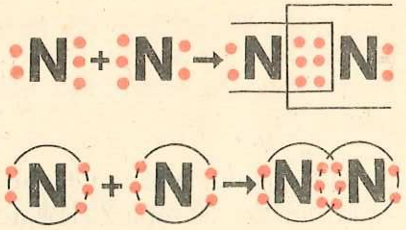


Fig. 1.13. Formarea moleculei de azot

Reprezentați formarea moleculei de Cl_2

Modelele compacte ale celor două molecule (H_2 și F_2) sînt prezentate în figura 1.12.

Structuri stabile de octet se pot realiza și prin participarea mai multor electroni.

De exemplu, molecula diatomică de azot N_2 se formează prin punere în comun a cîte trei electroni de către fiecare atom de azot (fig. 1.13).

Legătura formată prin punere în comun a electronilor între doi atomi se numește legătură covalentă.

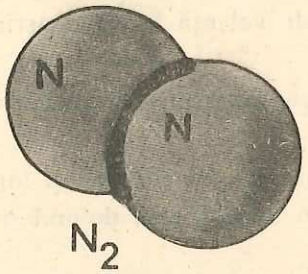


Fig. 1.14. Model compact al moleculei de N_2

În figura 1.14 este reprezentat modelul compact al moleculei de azot, N_2.

Legături covalente se pot forma și între atomi diferiți.

Să luăm drept exemplu combinațiile cu hidrogenul ale elementelor din perioada a 2-a: fluorul, oxigenul, azotul și carbonul.

Formarea legăturilor covalente în cadrul moleculelor de acid fluorhidric, apă, amoniac și metan rezultă clar din figurile 1.15; 1.16; 1.17; 1.18.

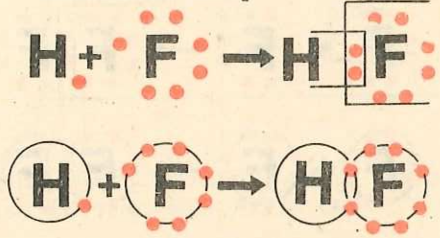


Fig. 1.15. Formarea moleculei de acid fluorhidric

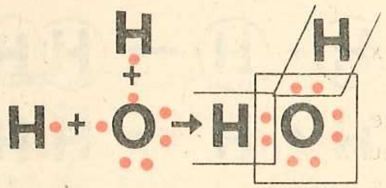


Fig. 1.16. Formarea moleculei de apă

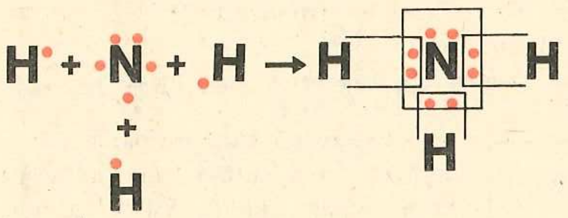


Fig. 1.17. Formarea moleculei de amoniac

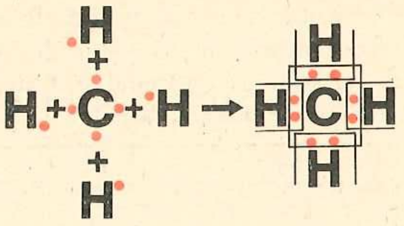


Fig. 1.18. Formarea moleculei de metan

În figura 1.19, sînt ilustrate modelele compacte ale acestor patru molecule.

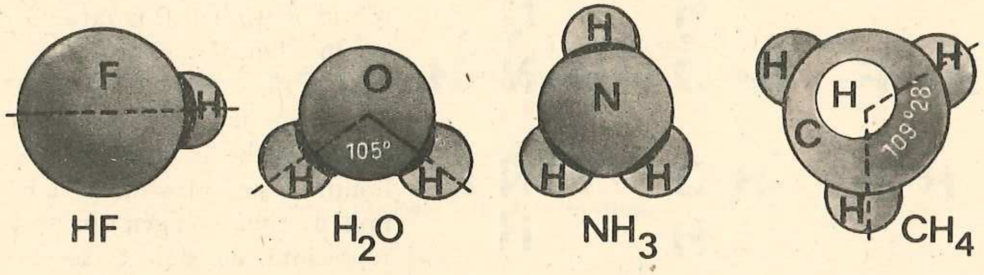
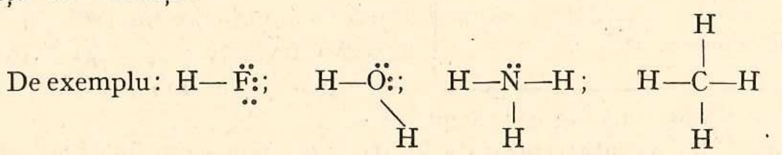


Fig. 1.19. Modelele compacte ale moleculelor: HF; H_2O; NH_3 și CH_4

Ca și moleculele de H_2, Cl_2 și N_2, moleculele de acid fluorhidric HF, apă H_2O, amoniac NH_3 și metan CH_4 prezintă o mare stabilitate datorită faptului că în jurul fiecărui atom s-a creat o structură stabilă (de dublet în jurul atomului de hidrogen și octet în jurul celorlalți atomi).

Valența exprimată prin numărul perechilor de electroni puși în comun se numește covalență.

Perechea comună de electroni se notează în mod convențional printr-o liniuță de valență:



Din aceste exemple rezultă că hidrogenul și fluorul sînt monocovalente, oxigenul este dicovalent, azotul tricovalent, iar carbonul tetracovalent.

În legătura covalentă creată între atomi de același fel, perechea comună de electroni aparține în egală măsură ambilor atomi. O astfel de legătură se numește *legătură covalentă nepolară*, iar molecula corespunzătoare, *moleculă nepolară*. Moleculele de hidrogen, fluor și azot sînt deci molecule nepolare.

În general, în moleculele care cuprind atomi proveniți de la elemente diferite și nu prezintă simetrie, de ex. HF, H_2O, NH_3, perechea comună de

electroni este atrasă mai mult spre atomul mai electronegativ (F, O, N—vezi reprezentările moleculelor de acid fluorhidric, apă și amoniac).

Astfel de molecule se numesc *polare*, iar legătura corespunzătoare *legătură covalentă polară*.

> Ce tip de legătură vor prezenta HCl și H_2S?

Electronii care nu participă la legătura covalentă se numesc electroni neparticipanți. Astfel, atomul de fluor în acidul fluorhidric are 3 perechi de electroni neparticipanți, atomul de oxigen în apă are 2 perechi de electroni neparticipanți, iar atomul de azot în amoniac are o pereche de electroni neparticipanți.

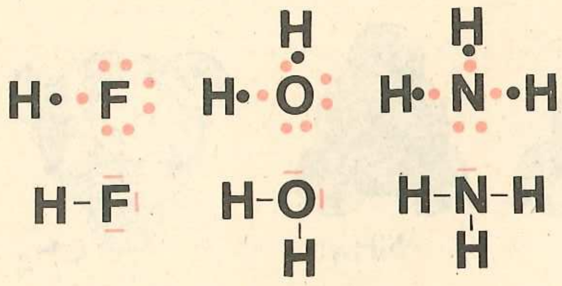


Fig. 1.20. Modele moleculare (de tip Lewis) ale HF, H_2O și NH_3

Perechile de electroni neparticipanți pot fi notate atît ca în figurile: 1.10, 1.11, 1.13, 1.15, 1.16, 1.17 și 1.18, cît și ca în exemplele din figura 1.20, în care, fiecare liniuță roșie, plasată la atomul de fluor, oxigen sau azot reprezintă un dublet electronic liber.

În condiții speciale, la o pereche de electroni neparticipanți se poate atașa un atom sau un ion. De exemplu, la perechea de electroni neparticipanți ai atomului de azot din amoniac se poate atașa ionul de hidrogen H^+, provenit din apă H_2O, acid clorhidric HCl sau altă substanță capabilă să cedeze protoni.

Astfel se formează o nouă legătură covalentă, în care perechea comună de electroni provine de la un singur atom (azotul) (fig. 1.21).

> Reprezentați grafic formarea hidroxidului de amoniu NH_4OH folosind drept model figura 1.21.

Acest tip de legătură se numește *donor-acceptor* sau legătură covalent-coordinativă. În cazul exemplificat (v. fig. 1.21), atomul de azot este donorul, iar ionul de hidrogen (protonul) este acceptorul.

În figura 1.22, săgeata reprezintă legătura covalent-coordinativă îndreptată de la donor (N) spre acceptor (H^+). Practica a demonstrat că cele patru legături N—H sînt identice, deși una dintre acestea se formează prin participare inegală de electroni. În consecință, legătura covalent-coordinativă sau donor-acceptor este un caz particular al legăturii covalente.

Noua particulă formată posedă o sarcină pozitivă, deoarece încărcarea ionului de hidrogen se repartizează uniform întregului grup de atomi. Denumirea ionului poliatomic format este *ionul amoniu*. El se comportă ca un metal monovalent și se întîlnește în sărurile de amoniu:

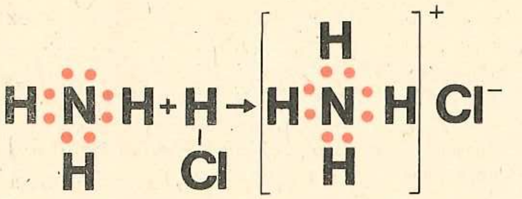


Fig. 1.21. Formarea clorurii de amoniu

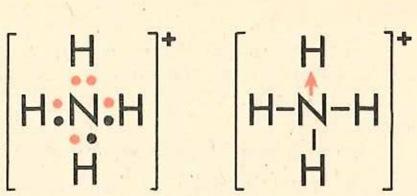


Fig. 1.22. Model molecular (de tip Lewis) al ionului NH_4^+

NH_4Cl — clorura de amoniu, $(NH_4)_2SO_4$ — sulfatul de amoniu, $(NH_4)_2CO_3$ — carbonatul de amoniu etc.

Legătura covalentă se deosebește de legătura ionică prin rigiditatea ei (atomii sînt legați fix între ei).

De asemenea, substanțele cu legătură covalentă se deosebesc de compușii ionici, prin faptul că prezintă puncte de topire și fierbere joase.

Exerciții și probleme-întrebări recapitulative

1) Ce particule cuprind nucleele atomilor ale căror caracteristici sînt:

$$Z = 8 \begin{cases} A = 16 \\ A = 17; \\ A = 18 \end{cases} \quad Z = 12 \begin{cases} A = 24 \\ A = 25; \\ A = 26 \end{cases} \quad Z = 17 \begin{cases} A = 35 \\ A = 37 \end{cases}; \quad Z = 7 \begin{cases} A = 14 \\ A = 15 \end{cases}$$

2) Cum vor fi repartizați pe straturi electronii elementelor:

$$Z = 6^{C} \quad Z = 9^{F} \quad Z = 13^{Al} \quad \text{și} \quad Z = 16^{S}$$

3) În ce grupă și în ce perioadă vor fi situate elementele cu numerele atomice:

$$Z = 7; \quad Z = 11 \quad \text{și} \quad Z = 15.$$

4) Ce configurație electronică are atomul elementului situat în perioada a 3-a, grupa a IV-a principală?

5) De ce siliciul ($Z = 14$), fosforul ($Z = 15$), sulful ($Z = 16$) și clorul ($Z = 17$) sînt situate în perioada a 3-a, iar beriliul ($Z = 4$), magneziul ($Z = 12$) și calciul ($Z = 20$) sînt situate în grupa a II-a principală?

6) Ce ioni pot forma atomii următoarelor elemente: litiu ($Z = 3$), sulf ($Z = 16$), magneziu ($Z = 12$) și clor ($Z = 17$)?

7) Stabiliți greșelile din relațiile de mai jos:

$$Li \longrightarrow Li^{2+} + e^- \qquad Al \longrightarrow Al^{3+} + 2e^-$$
$$F + 2e^- \longrightarrow F^- \qquad S + 3e^- \longrightarrow S^-$$

8) Dați două exemple de elemente ce pot forma ioni pozitivi, două exemple de elemente ce pot forma ioni negativi și două exemple de elemente ce nu pot forma ioni.

9) Stabiliți care din afirmațiile de mai jos sînt corecte și care sînt incorecte:
- fluorul este constant monovalent,
- fluorul formează ioni negativi monovalenți,
- fluorul are aceeași valență în HF și în NaF,
- fluorul este situat în sistemul periodic în perioada a 7-a și grupa a II-a.

10) Ce tip de legătură prezintă oxidul de potasiu K_2O? Dar fluorura de calciu CaF_2?

11) Ce tip de legătură se formează în molecula de clor? Dar în molecula de acid clorhidric? Reprezentaţi şi comparaţi cele două tipuri de legături.

12) În figura 1.23, pe orizontală, este cuprinsă o clasificare studiată în acest capitol.

Completaţi iniţial coloanele verticale utilizînd informaţiile de mai jos şi apoi stabiliţi ce clasificare cuprinde desenul dat.

Vertical

1. Oxid de: a) metal divalent din perioada a 4-a,
   b) element cu $Z = 12$,
   c) metal alcalin cu caracter electropozitiv mai pronunţat decît al sodiului,
   d) natriu.

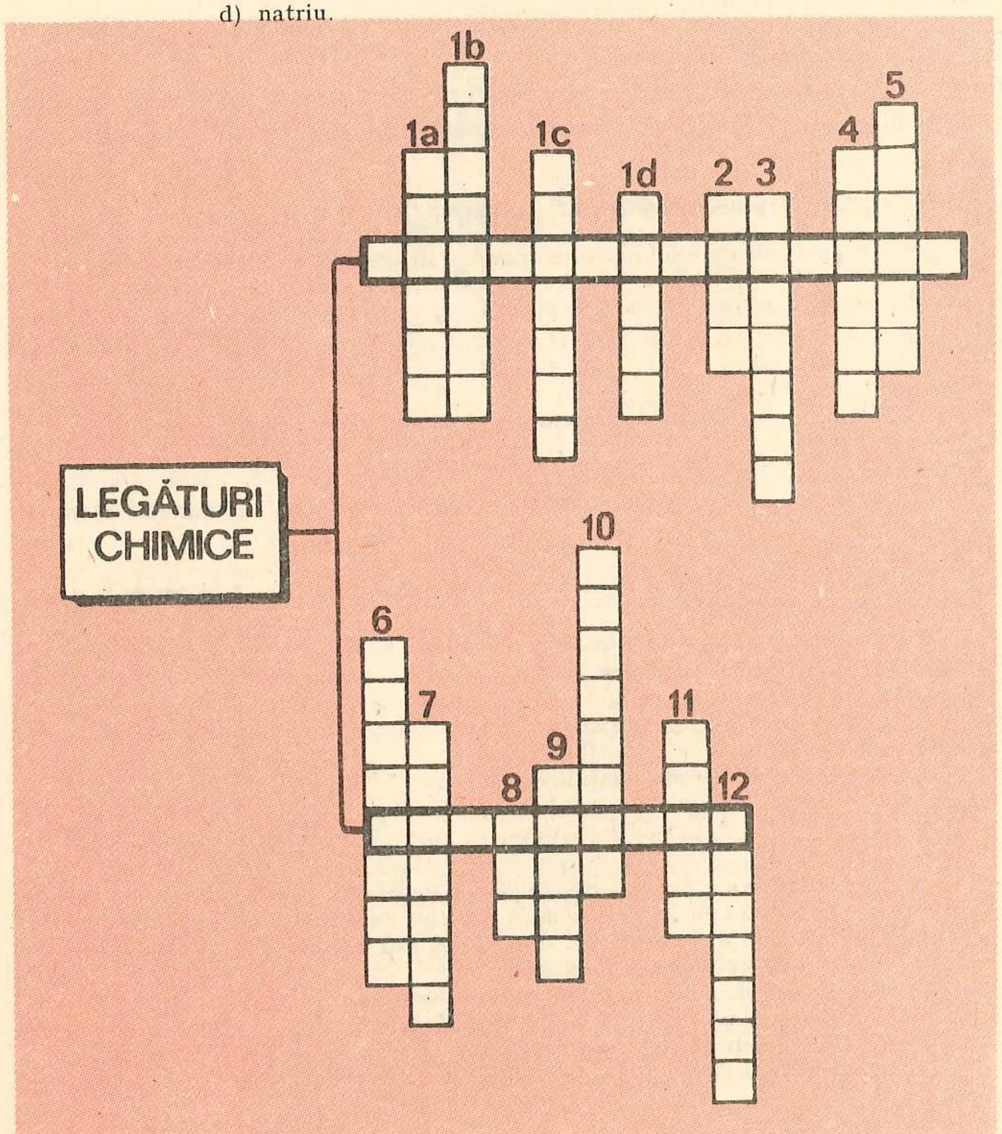


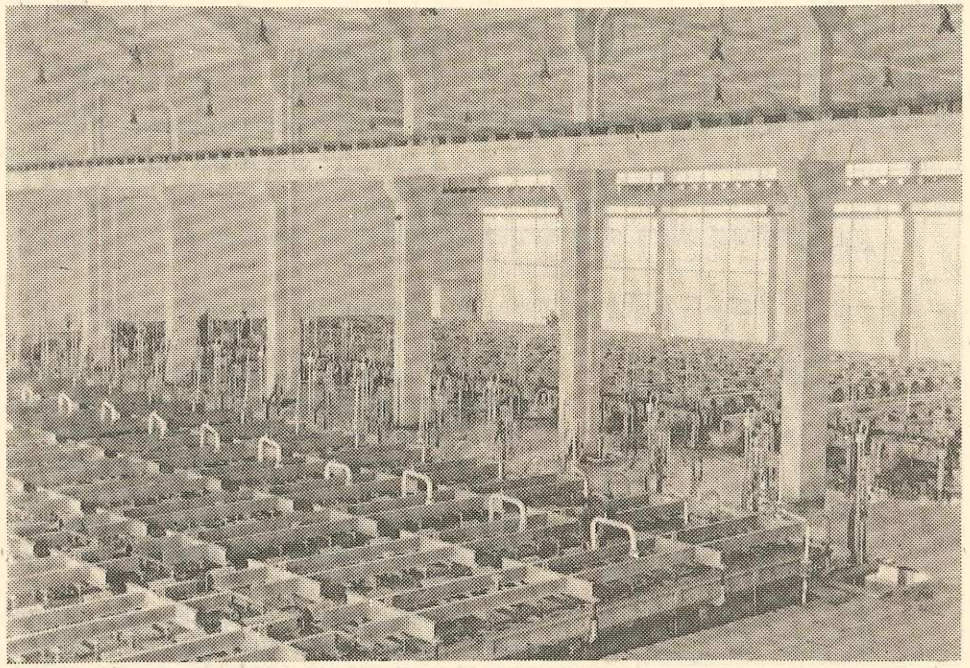
Fig. 1.23. Rebus chimic

2. .... de bucătărie.
3. Sărurile acidului clorhidric.
4. Altă denumire a legăturii electrovalente.
5. Compusul ionic este .... din punct de vedere electric.
6. Particule formate în urma punerii în comun a electronilor.
7. Substanţă binară în care atomul central are $Z = 7$.
8. Substanţă compusă foarte răspîndită în natură şi care se găseşte în toate cele trei stări de agregare.
9. Element din grupa a VII-a principală care formează molecule diatomice nepolare.
10. Elementul care formează molecule diatomice în care fiecare atom are o structură stabilă de dublet.
11. Substanţă compusă în care atomul central este un element tetracovalent.
12. Totalitatea atomilor de acelaşi tip.

I Nemetale

Vedere parţială a Combinatului Chimic Craiova

2 Noţiuni despre grupa a VII-a principală a sistemului periodic al elementelor



Secţia de electroliză cu catod de mercur de la Combinatul Chimic Borzeşti

2.1. Caractere generale

Grupa a VII-a a sistemului periodic se numeşte grupa halogenilor, datorită proprietăţii elementelor componente de a forma săruri (halogen = generator de sare). În această grupă sînt situate elementele cu o comportare foarte asemănătoare, şi anume: fluorul F, clorul Cl, bromul Br, iodul I şi astatinul At. Ultimul element emite în mod spontan şi continuu radiaţii, este deci *radioactiv*.

Pentru fiecare element numărul atomic Z şi numărul de masă A al izotopului cel mai frecvent sînt indicate în tabelul din figura 2.1, iar structura atomilor corespunzători în figura 2.2.

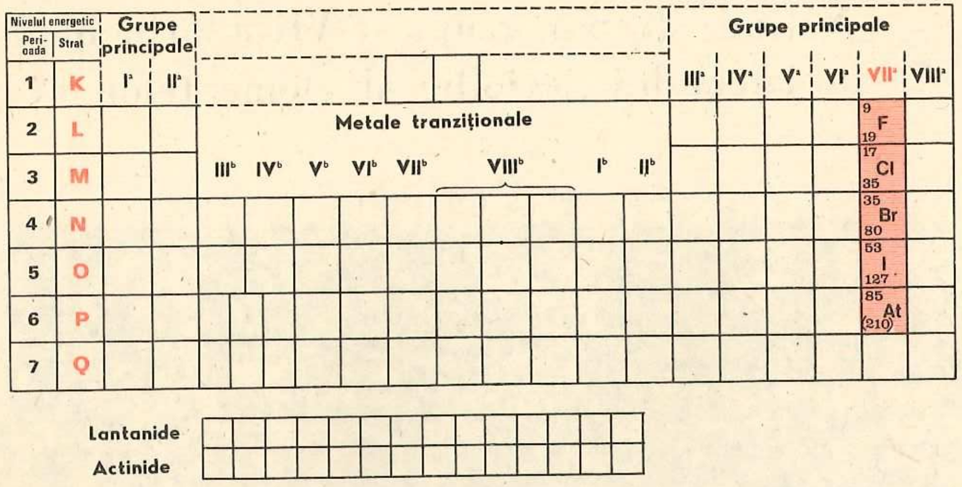


Fig. 2.1. Poziţia grupei a VII-a principală în sistemul periodic

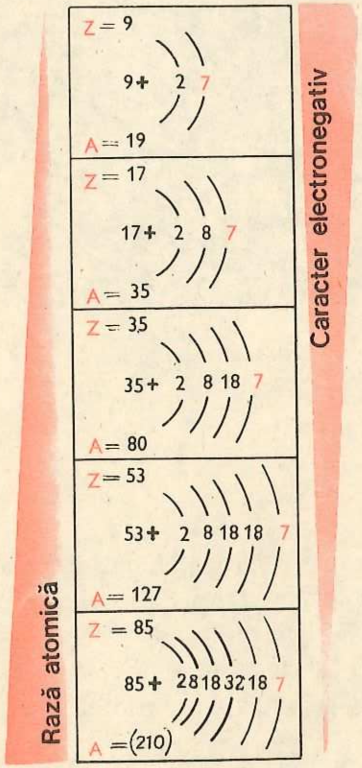


Fig. 2.2. Structura atomilor elementelor din grupa a VII-a principală

În figurile 2.1 şi 2.2 s-au folosit masele atomice rotunjite, valori pe care le veţi utiliza în rezolvarea problemelor.

Din aceste reprezentări rezultă în mod evident că raza şi masa atomică cresc de la fluor la astatin şi că atomii tuturor elementelor din grupa a VII-a au 7 electroni pe stratul exterior.

Prezenţa a 7 electroni pe ultimul strat explică caracterul puternic electronegativ şi marea tendinţă de ionizare a acestor elemente.

Creşterea razei atomice determină descreşterea caracterului electronegativ de la fluor la iod. Fluorul este cel mai electronegativ element, are caracter tipic de nemetal, iar iodul, deşi nemetal, prezintă totuşi aspect metalic.

Pentru realizarea structurii stabile de octet, atomii elementelor din grupa a VII-a pot accepta un electron, formînd astfel ioni cu o singură sarcină negativă.

De exemplu: $:\ddot{F}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{F}:^-$

Atom de fluor — Ion de fluor

$:\ddot{Cl}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{Cl}:^-$

Atom de clor — Ion de clor

Scrieţi procesele de ionizare ale atomilor de brom şi iod

Deşi tendinţa de ionizare scade simţitor de la fluor la iod, procesul de ionizare se poate generaliza sub forma:

$:\ddot{E}\cdot + e^- \longrightarrow :\ddot{E}:^-$

Atomul halogenului — **Ionul halogenului**

Din exemplele anterioare se deduce că electrovalenţa elementelor din grupa a VII-a este —1.

Halogenii formează compuşi ionici cu elementele care prezintă un caracter puternic electropozitiv (metale alcaline şi alcalino-pămîntoase):

$K\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow K^+ :\ddot{Cl}:^-$

Atom de potasiu — Atom de clor — Clorură de potasiu (compus ionic)

$:\ddot{Cl}\cdot + \ddot{Ca} + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow Ca^{2+}\ 2:\ddot{Cl}:^-$

Atom de clor — Atom de calciu — Atom de clor — Clorură de calciu (compus ionic)

Generalizaţi reacţiile halogenilor cu metalele puternic electropozitive.

$M^I + \cdot\ddot{E}: \longrightarrow$ — — — — — — —

$M^{II} + \cdot\ddot{E}: \longrightarrow$ — — — — — — —

Atomii halogenilor îşi pot forma structura stabilă a gazului rar cel mai apropiat (următorul) şi prin legături covalente.

De exemplu: a) formarea moleculelor diatomice ale halogenilor

Reprezentaţi grafic formarea moleculelor de brom şi iod

$:\ddot{F}\cdot + \cdot\ddot{F}: \longrightarrow :\ddot{F}:\ddot{F}:$

Moleculă nepolară de fluor

$:\ddot{Cl}\cdot + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow :\ddot{Cl}:\ddot{Cl}:$

Moleculă nepolară de clor

sau generalizînd se obţine: $:\ddot{E}\cdot + \cdot\ddot{E}: \longrightarrow :\ddot{E}:\ddot{E}:$

Atom de halogen — Atom de halogen — Moleculă nepolară de halogen

b) formarea moleculelor acizilor halogenați

Reprezentați grafic formarea moleculelor de acid bromhidric și iodhidric.

H· + ·F: ⟶ H :F:

Moleculă polară de acid fluorhidric

H· + ·Cl: ⟶ H :Cl:

Moleculă polară de acid clorhidric

sau, generalizînd, se obține:

H· + ·E: ⟶ H:E:

Atom de hidrogen — **Atom de halogen** — **Molecula polară a acidului halogenat**

Din aceste ultime exemple se deduc următoarele:

— **halogenii au molecule diatomice;**

— **în moleculă, atomii de halogen sînt legați prin legături covalente nepolare;**

— **acizii halogenați prezintă legătură covalentă polară;**

— **în acizii halogenați, halogenii sînt monocovalenți;**

— **valența lor față de hidrogen este dată de diferența dintre opt și numărul grupei: 8 — 7 = 1.**

Cu excepția fluorului, ceilalți halogeni pot prezenta și covalențe superioare (tri-, penta- și heptacovalență).

În grupă variază și o serie de proprietăți fizice ale halogenilor, așa după cum rezultă din tabelul 2.1:

Tabelul 2.1

Halogenul	Starea de agregare	Culoarea	Temperatura de topire în °C	Solubilitatea în apă
Fluor	Gaz	Slab-verzui	—223	—
Clor	Gaz	Galben-verzui	—102	0,09 mol/l
Brom	Lichid*	Brun	—7,3	0,210 mol/l
Iod	Solid	Cenușiu cu aspect metalic	+114	0,001 mol/l

* Bromul este singurul nemetal lichid.

Interpretați informațiile cuprinse în tabelul 2.1 și stabiliți variația proprietăților fizice în grupă.

Din punct de vedere chimic, halogenii sînt elemente foarte reactive, dar reactivitatea lor scade de la fluor la iod.

Cel mai important element din această grupă, clorul, va fi studiat în continuare.

Teme de control

1. Ce tip de legătură există în următorii compuși:

Clorură de sodiu............; acid bromhidric ....
formula — formula

clorură de magneziu................
formula

Explicați formarea acestor legături chimice.

2. Ce deosebire există între molecula de fluor și molecula de acid fluorhidric?

3. Cum vă explicați scăderea reactivității chimice a halogenilor de sus în jos în grupă?

2.2. Clorul Cl

2.2.1. Structura atomului de clor

Din paragraful 1.1.1 se cunoaște că elementul clor este de fapt un amestec de doi izotopi, și anume: $\frac{A=35}{Z=17}$ Cl și $\frac{A=37}{Z=17}$ Cl în proporție de aproximativ 3:1. În consecință masa atomică a clorului nu este un număr întreg, ci un număr fracționar: 35,45 (vezi anexa nr. 1 de la sfîrșitul manualului). În continuare se va prezenta structura atomului $^{35}_{17}$Cl care în amestecul natural se găsește în proporția cea mai mare, 75,4%.

Atomul izotopului mai sus menționat are în nucleu 17 pro-

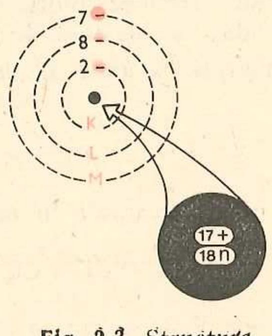


Fig. 2.3. Structura atomului de clor (Izotopul $^{35}_{17}$Cl)

Fig. 2.4. Căsuța clorului din sistemul periodic

toni (17 sarcini pozitive) și 18 neutroni, iar în învelișul electronic 17 electroni (17 sarcini negative) repartizați pe straturi, ca în figurile 2.3 și 2.4.

Clorul este situat în sistemul periodic în perioada a 3-a, grupa a VII-a, datorită faptului că atomul său are în curs de completare stratul *M*, iar pe ultimul strat 7 electroni.

2.2.2. Starea naturală a clorului

Clorul în stare liberă se găsește sub formă moleculară, în cantități foarte reduse, în emanațiile vulcanice. Se găsește însă mult răspîndit sub formă de compuși. Dintre aceștia, cea mai importantă substanță este clorura de sodiu NaCl, care se găsește atît sub formă de zăcăminte (sare gemă), cît și dizolvată în apa mărilor, a lacurilor sărate și în ape minerale.

2.2.3. Prepararea clorului

2.2.3.1. Procedee industriale

Unul din procedeele industriale moderne, utilizat și la noi în țară în marile combinate chimice de la Borzești și Govora, este *electroliza soluției de clorură de sodiu cu catod de mercur*.

Instalația industrială (fig. 2.5) cuprinde:

— electrolizorul E, o cuvă largă care conține un număr mare de anozi de grafit și un catod unic, format dintr-un strat subțire de mercur;

— dezamalgatorul D, o cuvă cu apă în care este pompat continuu aliajul* lichid al mercurului cu sodiu (amalgam de Na) din electrolizor.

În electrolizorul E se introduce soluție de clorură de sodiu (saramură), care cuprinde ioni de sodiu Na^+ și ioni de clor Cl^-. La trecerea curentului electric *ionii de clor* sînt atrași *de anod*. Pe suprafața acestuia are loc neutralizarea ionilor de clor:

$$Cl^- \longrightarrow Cl + e^-$$

Atomii de clor rezultați se unesc în molecule diatomice:

$$Cl + Cl = Cl_2$$

* Amestecul de două sau mai multe metale se numește *aliaj*. Aliajele mercurului cu diferite metale se numesc *amalgame*.

Ce tip de legătură se stabilește în molecula de clor?

La anod se dezvoltă deci clorul. El este apoi uscat și îmbuteliat, sub presiune, în cilindri de oțel.

Ionii de sodiu sînt atrași de *catod* (mercur).

După neutralizare:

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

atomii de sodiu rezultați formează cu mercurul un amalgam, care este pompat cu pompa P în dezamalgatorul D. Aici sodiul reacționează cu apa și formează hidroxidul de sodiu (care rămîne în soluție) și hidrogenul (care se dezvoltă).

$$\underset{\text{Sodiu}}{2Na} + \underset{\text{Apă}}{2H_2O} = \underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{2NaOH} + \underset{\text{Hidrogen}}{H_2\uparrow}$$

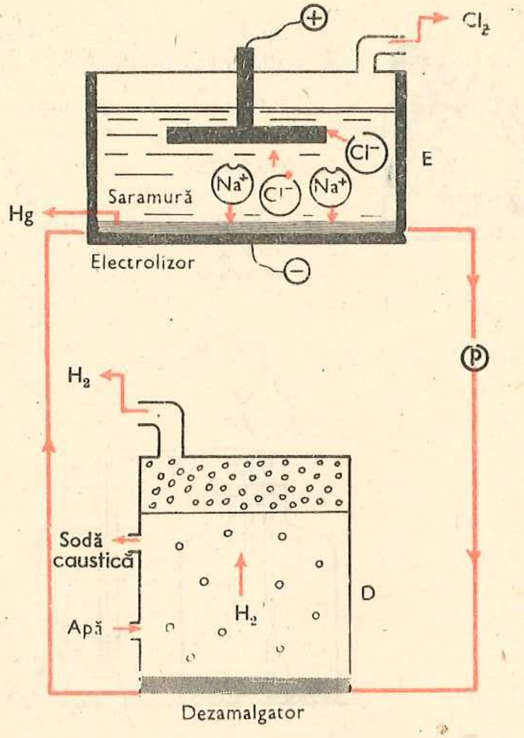


Fig. 2.5. Instalația pentru electroliza soluției de clorură de sodiu

Astfel, concomitent cu clorul se obțin încă două produse deosebit de importante: hidroxidul de sodiu NaOH (soda caustică) și hidrogenul H_2.

2.2.3.2. Obținerea clorului în laborator

În laborator, clorul se obține prin oxidarea acidului clorhidric cu diferite substanțe oxidante, ca de exemplu: $KClO_3$ — cloratul de potasiu, substanță solidă, cristalizată, cu cristale incolore și MnO_2 — dioxidul de mangan, substanță solidă, de culoare neagră.

Demonstrație experimentală

Atenție! Experiența se va efectua sub nișă.

Într-un vas de sticlă V (fig. 2.6) se introduce clorat de potasiu $KClO_3$, și apoi se închide cu un dop la care se adaptează o pîlnie P (cu robinet) și un tub de culegere T.

Capătul liber al tubului traversează un capac de carton C și apoi pătrunde într-un cilindru C' cu apă.

Cînd cilindrul C' se umple cu un gaz galben-verzui, întreaga instalație se deplasează sub nișă.

Reacția care a avut loc se poate exprima prin ecuația:

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

Clorat de potasiu — Acid clorhidric — Clorură de potasiu — Clor — Apă

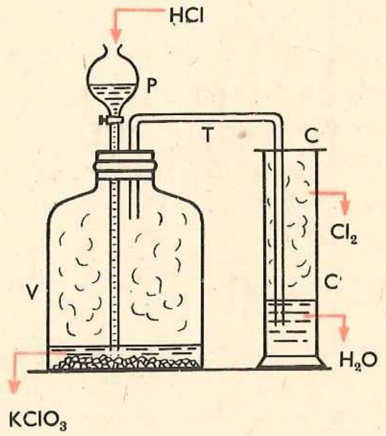


Fig. 2.6. Instalație pentru obținerea clorului în laborator

Ce altă substanță se mai poate obține din $KClO_3$?

Clorul degajat umple inițial vasul V, apoi, prin tubul T pătrunde în apa din cilindrul C' în care se dizolvă, formînd apa de clor. Excesul de clor rămîne deasupra apei.

Atenție! Nu inspirați gazul dezvoltat, întrucît este foarte toxic.

2.2.4. Proprietățile fizice ale clorului

Din experiența precedentă s-a remarcat că clorul este un gaz, de culoare galben-verzuie, cu miros sufocant, cu densitate mai mare decît aerul și solubil în apă. O parte din clorul dizolvat reacționează cu apa, formînd apa de clor. Apa de clor se păstrează în sticle brune pentru că sub influența luminii se descompune, conform reacției totale:

$$Cl_2 + H_2O = 2HCl + O\uparrow$$

Clor — Apă — Acid clorhidric — Oxigen atomic

Datorită oxigenului dezvoltat, apa de clor are acțiune de decolorare și sterilizare.

Pe această proprietate se bazează utilizarea clorului la sterilizarea apei și decolorarea fibrelor textile.

Demonstrație experimentală

Se introduc în apa de clor, obținută în experiența precedentă, o bucată de stofă colorată, o frunză și o foaie de hîrtie scrisă recent cu cerneală. Se observă că stofa, frunza și cerneala se decolorează.

Teme de control

1. Reprezentați structura izotopului $^{A=37}_{Z=17}Cl$ după modelul indicat în figura 2.3.

2. Schematizați procesele care au loc în timpul electrolizei soluției de clorură de sodiu, completînd schema de mai jos:

În soluție sînt prezenți ionii: ....+..........

Catod — (mercur): $\ldots + 1e^- \rightarrow \ldots\ldots$; $\ldots + \ldots H_2O = \ldots + \ldots\uparrow$

Anod + (grafit): $\ldots - 1e^- \rightarrow \ldots$; $\ldots + \ldots \rightarrow \ldots\uparrow$

3. Ce substanță, în reacție cu acidul clorhidric, la rece, degajă un gaz galben-verzui, cu miros iritant?

Scrieți ecuația reacției chimice corespunzătoare.

2.2.5. Proprietățile chimice ale clorului

Explicați de ce molecula de clor are o stabilitate mai mare decît atomul de clor.

Clorul este o substanță chimică simplă, care în stare liberă se găsește sub formă moleculară Cl_2.

— Clorul se combină ușor cu hidrogenul.

Demonstrație experimentală

Într-o instalație ca cea din fig. 2.7 se obține hidrogen. Acesta se aprinde la capătul tubului T.

Atenție! Înainte de a aprinde hidrogenul verificați puritatea acestuia, culegîndu-l într-o eprubetă și aprinzîndu-l. Aprinderea fără explozie și arderea liniștită probează existența hidrogenului curat.

După efectuarea experienței, introduceți imediat întreaga instalație sub nișă.

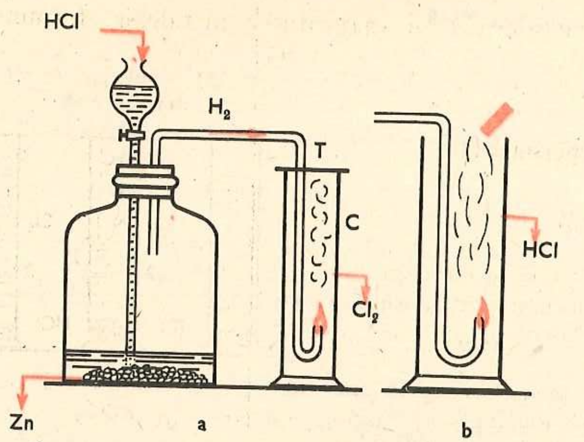


Fig. 2.7. Instalație pentru arderea hidrogenului în clor

Se introduce flacăra de hidrogen într-o atmosferă de clor. Hidrogenul continuă să ardă cu o flacără verde palidă, gazul galben-verzui se consumă treptat și se formează un nou gaz incolor, cu miros iritant. Acesta este acidul clorhidric HCl care poate fi pus în evidență cu ajutorul unei **hîrtii albastre de turnesol** (fig. 2.7, b).

A avut loc reacția:

$$Cl_2 + H_2 = 2HCl$$

Clor Hidrogen Acid clorhidric

Cărui tip de reacție corespunde sinteza acidului clorhidric?

Reacția își găsește aplicații la obținerea industrială a acidului clorhidric (sinteza HCl).

— Clorul scoate hidrogenul și din compuși.

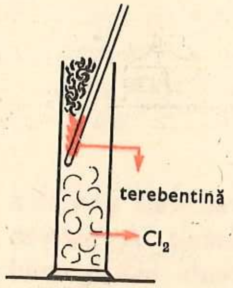


Fig. 2.8. Arderea terebentinei în clor

Demonstrație experimentală

Într-un cilindru cu clor se introduce o bucată de hîrtie de filtru îmbibată cu terebentină (fig. 2.8).

Terebentina, care cuprinde în compoziția ei carbon și hidrogen, se aprinde spontan și arde cu mult fum.

$$Cl_2 + \text{terebentină} \longrightarrow C + HCl$$

Clor Carbon Acid clorhidric

— Clorul reacționează cu majoritatea metalelor, formînd clorurile respective.

Demonstrații experimentale

Arderile metalelor în clor

Sub nișă, la rece se prepară clor din clorat de potasiu și acid clorhidric în trei cilindri acoperiți cu plăcuțe de sticlă (fig. 2.9).

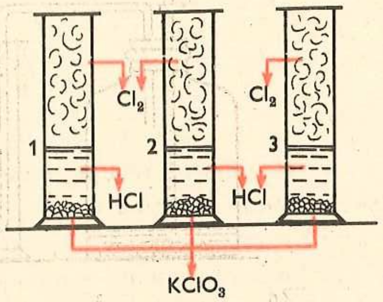


Fig. 2.9. Umplerea a trei cilindri cu clor

Separat se încălzește sodiu metalic într-o lingură de ars și se introduce în primul cilindru (fig. 2.10, a).

Pe pereții cilindrului se depune o substanță solidă albă, care este clorura de sodiu.

Ce produs s-ar obține prin arderea potasiului în clor?

$$Cl_2 + 2Na = 2NaCl$$

Clor Sodiu Clorură de sodiu

În al doilea cilindru se introduce o sîrmă de fier spiralată, încălzită pînă la incandescență. Norii bruni care se produc indică formarea clorurii de fier (III) $FeCl_3$ (fig. 2.10, b).

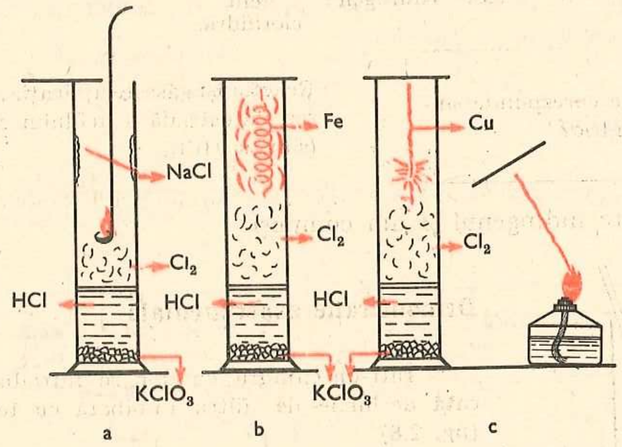


Fig. 2.10. Arderile metalelor în clor

$$3Cl_2 + 2Fe = 2FeCl_3$$

Clor Fier Clorură de fier (III)

Arderile metalelor în clor sînt folosite în laborator pentru obținerea clorurilor metalice.

În cel de-al treilea cilindru se introduc fire incandescente de cupru. Reacția cuprului cu clorul conduce la formarea clorurii de cupru (II), care poate fi pusă în evidență prin reintroducerea firelor de cupru în flacără (fig. 2.10,c). Flacăra se colorează în verde.

$$\underset{\text{Clor}}{Cl_2} + \underset{\text{Cupru}}{Cu} = \underset{\text{Clorură de cupru (II)}}{CuCl_2}$$

C o n c l u z i i. Clorul reacționează cu hidrogenul, formînd acid clorhidric, și cu metale, formînd cloruri.

Observație. Metalele cu valența variabilă, în reacție cu clorul, formează cloruri în care prezintă valență superioară.

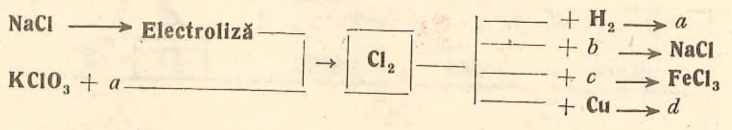
2.2.6. Acțiunea fiziologică a clorului

> Clorul se utilizează la obținerea industrială a unor produși organici folosiți ca insecticide.

Clorul este un gaz toxic care, inhalat în cantități mici, produce iritația mucoaselor și tuse, iar în cantități mai mari intoxicații grave și hemoptizii. Pentru dezintoxicare se recomandă inhalații cu alcool și eter, sau oxigenoterapie. Drept antidot se folosește tiosulfatul de sodiu ($Na_2S_2O_3$), care în comerț se cunoaște și sub denumirea de „substanță anticlor".

Probleme recapitulative

Metodele de obținere și proprietățile chimice ale clorului pot fi rezumate conform schemei de mai jos:



Folosind această schemă răspundeți la următoarele întrebări:

1) Care sînt materiile prime utilizate pentru obținerea clorului?
2) Ce procese stau la baza metodelor de obținere a clorului?
3) Cîte categorii de elemente se pot arde în clor?
4) Ce substanțe corespund literelor *a*, *b*, *c* și *d*?
5) Ce tip de legătură prezintă: NaCl; Cl_2; N_2 și substanța corespunzătoare literei *a*. Explicați formarea acestora.

6) Care sînt ecuațiile reacțiilor chimice cuprinse în schemă?
7) Cărui tip de reacție corespund arderile în clor?
8) Cum se poate obține clorura de fier (III) $FeCl_3$, pornind de la cloratul de potasiu $KClO_3$?
9) Cum se poate obține acid clorhidric HCl, avînd la dispoziție clorură de sodiu, NaCl și energie electrică?
10) Ce cantitate de clorat de potasiu $KClO_3$ se va consuma pentru obținerea a 71 g Cl_2? Exprimați răspunsul în grame și în moli.
11) Cîte grame de sodiu se pot arde în 3 moli de clor?
12) Pentru obținerea clorului se tratează 2 moli $KClO_3$ cu soluție de acid clorhidric de concentrație 20%. Să se determine:
   a) cantitatea de soluție de acid clorhidric consumată,
   b) cîți moli de cupru se pot arde în cantitatea de clor rezultată,
   c) ce substanță rezultă în urma arderii cuprului în clor și în ce cantitate?

Observație. Pentru problemele 9, 10, 12 folosiți masele atomice din Anexa 1, coloana a 6-a.

2.3. Clasificarea combinațiilor anorganice ale clorului

Cele mai importante combinații anorganice ale clorului sînt cuprinse în schema de mai jos:

Combinațiile anorganice ale clorului
- → cu hidrogenul → HCl — acidul clorhidric
- → cu metalele → $M^{n}Cl_n$ — clorurile
- → cu oxigenul
  - → oxizii
    - → Cl_2O monoxidul de clor
    - → Cl_2O_7 heptoxidul de clor
  - → oxiacizii
    - → HClO acidul hipocloros
    - → $HClO_3$ acidul cloric
    - → $HClO_4$ acidul percloric

În combinațiile sale anorganice clorul prezintă stări de valență diferite, așa cum rezultă din tabelul 2.2.

Tabelul 2.2

Valența	1		5		7	
	Formula	Denumirea	Formula	Denumirea	Formula	Denumirea
Exemple de combinații	HCl	Acidul clorhidric				
	$M^{n}Cl_n$	Cloruri				
	Cl_2O	Monoxidul de clor			Cl_2O_7	Heptoxidul de clor
	HClO	Acidul hipocloros	$HClO_3$	Acidul cloric	$HClO_4$	Acidul percloric
	$M^{n}(ClO)_n$	Hipocloriții	$M^{n}(ClO_3)_n$	Clorații	$M^{n}(ClO_4)_n$	Percloratii

2.4. Acidul clorhidric HCl

2.4.1. Structura moleculară

Acidul clorhidric cuprinde în compoziția sa hidrogen și clor în raport atomic de 1/1, întrucît ambele elemente sînt monocovalente (fig. 2.11 și 2.12).

Din formula electronică explicată în paragraful 1.4.2 și reprezentată în figura 2.11 se observă:

Fig. 2.11. Formula electronică a acidului clorhidric

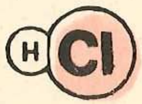


Fig. 2.12. Modelul moleculei de acid clorhidric

— realizarea structurii de dublet în jurul atomului de hidrogen;

— crearea structurii de octet în jurul atomului de clor;

— existența unei legături covalente polare, datorită deplasării perechii comune de electroni spre clor;

— formarea unei molecule polare în care hidrogenul va putea fi cu ușurință cedat sau substituit de către metale. Așa se explică caracterul acid al acestei substanțe.

De ce perechea comună de electroni nu este deplasată spre hidrogen?

2.4.2. Starea naturală a acidului clorhidric

În stare liberă se găsește în cantități extrem de mici în emanațiile vulcanice și în sucul gastric.

În schimb se găsește în cantități mai mari sub formă de cloruri: NaCl, KCl, $MgCl_2$ etc.

Acidul clorhidric din sucul gastric participă la procesul de digestie.

2.4.3. Prepararea acidului clorhidric

2.4.3.1. Procedeul industrial de obținere a acidului clorhidric

Acidul clorhidric se obține prin sinteză, conform ecuației cunoscute:

$$Cl_2 + H_2 = 2HCl$$

Clor — Hidrogen — Acid clorhidric

Reacția are loc în instalații de tipul celei indicate în figura 2.13.

Într-un reactor (sobă de combustie) C se arde hidrogenul în clor, iar acidul clorhidric format este răcit și absorbit de apă în coloanele de absorbție C.A. Rezultă soluție de acid clorhidric 35—36%, fără impurități (incoloră).

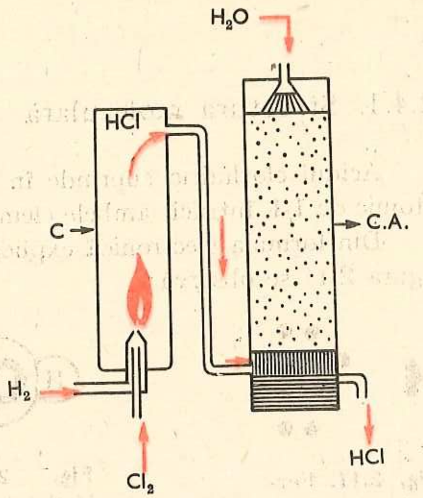


Fig. 2.13. Instalație industrială pentru obținerea acidului clorhidric prin sinteză

2.4.3.2. Obținerea acidului clorhidric în laborator

Cea mai frecventă metodă de laborator este **tratarea la cald a clorurii de sodiu NaCl, cu acid sulfuric H_2SO_4.**

Demonstrație experimentală

Într-o eprubetă E_1 se introduce clorură de sodiu și se adaugă soluție concentrată de acid sulfuric. Se astupă eprubeta cu un dop prevăzut cu un tub de culegere (fig. 2.14).

Se încălzește cu grijă eprubeta E_1 și se barbotează gazul rezultat în apa din eprubeta E_2 care conține 1 – 2 picături de turnesol. Ce observați?

Atenție! Nu îndepărtați flacăra de sub eprubeta E_1. Întreruperea încălzirii se face numai după scoaterea tubului T din eprubeta E_2. Nerespectarea acestor reguli atrage deplasarea lichidului rece din E_2 în E_1 și spargerea eprubetei E_1.

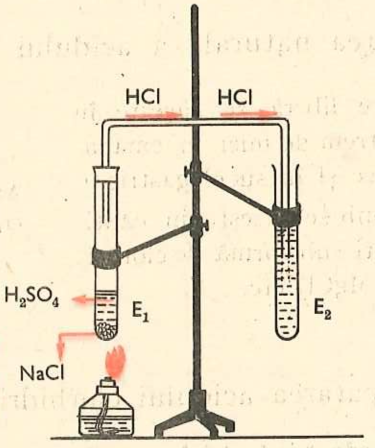


Fig. 2.14. Prepararea acidului clorhidric în laborator

$$2NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HCl$$

Clorură de sodiu — Acid sulfuric — Sulfat de sodiu — Acid clorhidric

Ce altă sare poate fi folosită pentru obţinerea acidului clorhidric în laborator?

Concluzie. În urma acţiunii acidului sulfuric asupra clorurii de sodiu rezultă acidul clorhidric (gaz) care se dizolvă cu multă uşurinţă în apă şi colorează turnesolul în roşu.

Colorarea hîrtiei de turnesol în roşu indică prezenţa acidului clorhidric.

2.4.4. Proprietăţile fizice ale acidului clorhidric

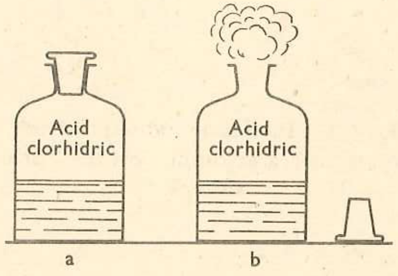


Fig. 2.15. Fumegarea acidului clorhidric în aer

Din experienţa precedentă rezultă că acidul clorhidric este un gaz incolor*, cu miros înţepător, cu densitate mai mare decît aerul, şi foarte solubil în apă (1 litru de apă dizolvă 445 litri de acid clorhidric gazos la temperatura de 20°C). Din această cauză acidul clorhidric fumegă în aer (fig. 2.15).

Demonstraţie experimentală

Cu o instalaţie ca cea din figura 2.14 se culege acid clorhidric gazos într-o eprubetă uscată. Cînd eprubeta s-a umplut complet cu acid (fapt constatat cu ajutorul unei hîrtii albastre de turnesol umedă, ţinută la gura eprubetei (fig. 2.16, a), astupaţi-o cu degetul şi răsturnaţi-o repede într-un cristalizor cu apă şi turnesol (fig. 2.16, b). Îndepărtaţi degetul de la gura eprubetei. Ce observaţi?

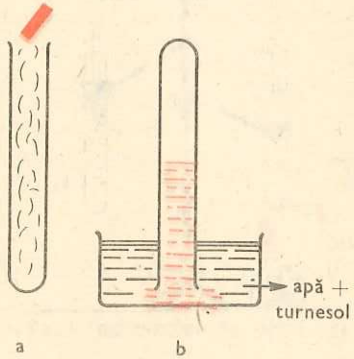


Fig. 2.16. Acţiunea acidului clorhidric asupra hîrtiei şi soluţiei de turnesol

Explicaţia fenomenului. Acidul clorhidric gazos se dizolvă imediat în apă, creînd o depresiune care ridică apa din cristalizor în eprubetă. Soluţia de acid clorhidric formată înroşeşte turnesolul.

* Soluţia de acid clorhidric tehnic îşi datoreşte culoarea galbenă prezenţei unor impurităţi colorate ($FeCl_3$).

Teme de control

1. Comparaţi sub toate aspectele reacţiile care stau la baza obţinerii acidului clorhidric în industrie şi în laborator.
2. Ce importanţă practică prezintă solubilitatea acidului clorhidric în apă?

2.4.5. Proprietăţile chimice ale acidului clorhidric

Acidul clorhidric este un hidracid, deoarece cuprinde în compoziţia sa numai hidrogen şi nemetal (clor).

Acidul clorhidric gazos este foarte stabil datorită structurii sale moleculare (v. pag. 38). La temperatură obişnuită el nu reacţionează decît cu amoniacul, NH_3, şi formează clorura de amoniu, NH_4Cl.

Activitate independentă a elevilor

Agitaţi sticluţele cu soluţii de acid clorhidric şi amoniac, astfel încît dopurile să se umezească. Scoateţi dopurile şi apropiaţi-le apoi fără să le atingeţi (fig. 2.17). Ce remarcaţi?

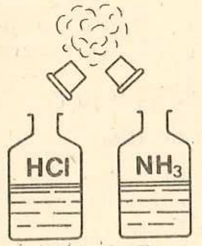


Fig. 2.17. Formarea clorurii de amoniu

Explicaţia fenomenului. Fumul alb format este alcătuit din particule fine de clorură de amoniu, rezultată în urma reacţiei de combinare:

$$\underset{\text{Acid clorhidric}}{HCl} + \underset{\text{Amoniac}}{NH_3} = \underset{\text{Clorură de amoniu}}{NH_4Cl}$$

Soluţia de acid clorhidric se comportă ca un acid tare.

Deoarece majoritatea proprietăţilor chimice ale soluţiei de acid clorhidric sînt cunoscute din clasa a VII-a, în continuare se va trece direct la verificarea experimentală a acestora.

Activitate independentă a elevilor

Atenţie! În timpul lucrărilor veţi folosi substanţe toxice şi vătămătoare (soluţie concentrată de acid clorhidric, hidroxid de sodiu şi azotat de argint). Manipulaţi cu multă grijă aceste substanţe, nu vărsaţi soluţiile pe masă, pe caiet, pe haine sau pe mînă. La sfîrşitul orei vă veţi spăla în mod obligatoriu pe mînă.

Tema 1: Acțiunea acidului clorhidric asupra indicatorilor

Sarcini de lucru. Turnați acid clorhidric în două eprubete diferite. Adăugați într-o eprubetă 2—3 picături soluție de turnesol, iar în cealaltă soluție alcoolică de fenolftaleină (fig. 2.18). Ce observați? Comparați culorile soluțiilor obținute cu cele indicate în figura 2.18, b.

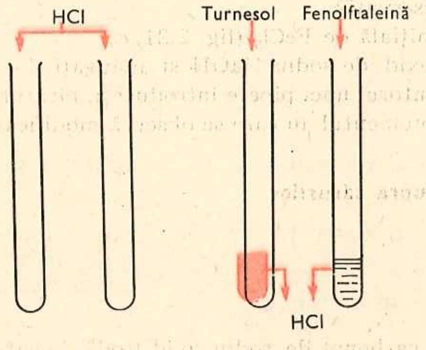


Fig. 2.18. Acțiunea soluției de acid clorhidric asupra indicatorilor

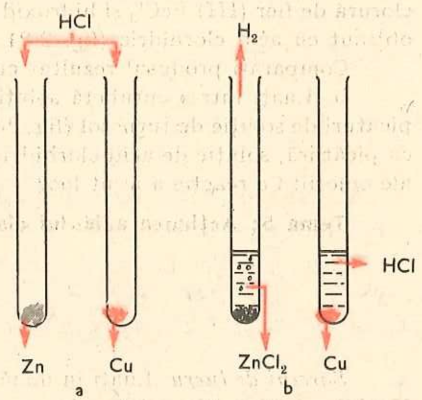


Fig. 2.19. Acțiunea acidului clorhidric asupra metalelor

Tema 2: Acțiunea acidului clorhidric asupra metalelor

Sarcini de lucru. În două eprubete introduceți granule de zinc și respectiv strujitură de cupru (fig. 2.19, a). Adăugați apoi soluție de acid clorhidric. Verificați natura gazului dezvoltat cu un chibrit aprins. Ce observați?

Confruntați rezultatele obținute cu informațiile cuprinse în figura 2.19, b.

Tema 3: Acțiunea acidului clorhidric asupra oxizilor bazici (metalici)

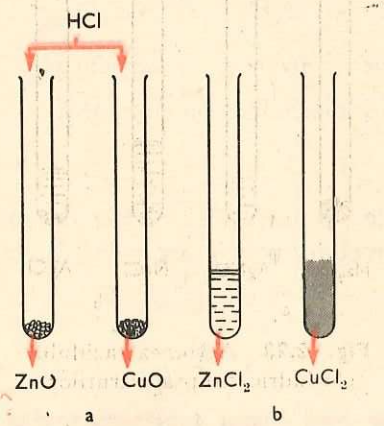


Fig. 2.20. Acțiunea acidului clorhidric asupra oxizilor bazici

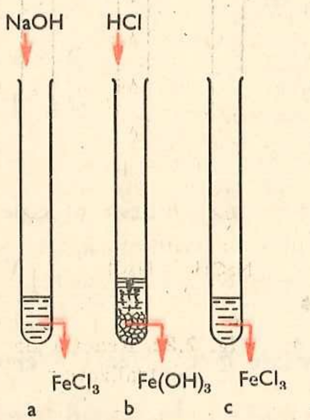


Fig. 2.21. Obținerea hidroxidului de fier (III) și acțiunea acidului clorhidric asupra acestuia

Sarcini de lucru. În două eprubete introduceți oxid de zinc și respectiv oxid de cupru. Adăugați apoi soluție de acid clorhidric (fig. 2.20, a). Ce observați?

Confruntați produsele rezultate cu cele indicate în figura 2.20, b.

Tema 4: Acțiunea acidului clorhidric asupra bazelor

Sarcini de lucru. a. Într-o eprubetă preparați hidroxid de fier (III) $Fe(OH)_3$ din clorură de fier (III) $FeCl_3$ și hidroxid de sodiu NaOH (fig. 2.21, a). Tratați precipitatul obținut cu acid clorhidric (fig. 2.21, b). Ce observați?

Comparați produsul rezultat cu soluția inițială de $FeCl_3$ (fig. 2.21, c).

b. Luați într-o eprubetă soluție de hidroxid de sodiu NaOH și adăugați 1—2 picături de soluție de turnesol (fig. 2.22). Cu ajutorul unei pipete introduceți, picătură cu picătură, soluție de acid clorhidric pînă în momentul în care se observă modificări ale culorii. Ce reacție a avut loc?

Tema 5: Acțiunea acidului clorhidric asupra sărurilor

Atenție! Manipulați cu grijă soluția de azotat de argint. Nu lăsați să se prelingă picături pe mîini, haine, cărți, caiete, întrucît le înnegrește.

Sarcini de lucru. Luați în două eprubete carbonat de sodiu solid (sodă de rufe) Na_2CO_3 și respectiv soluție de azotat de argint (piatra iadului) $AgNO_3$. Adăugați soluție de acid clorhidric (fig. 2.23). Urmăriți reacțiile din fiecare eprubetă. Încercați cu un chibrit aprins natura gazului dezvoltat în prima eprubetă. Ce remarcați?

Confruntați rezultatele obținute cu informațiile cuprinse în figura 2.23, b.

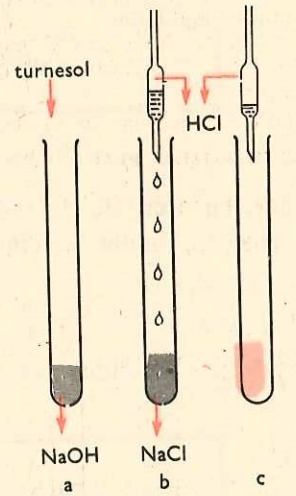


Fig. 2.22. Reacția de neutralizare

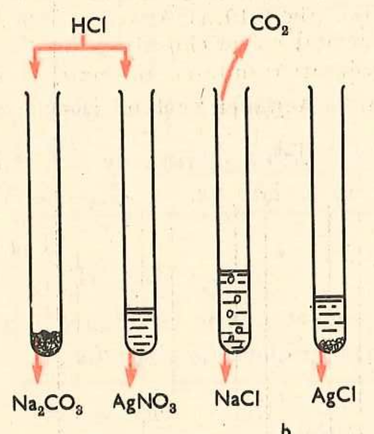


Fig. 2.23. Acțiunea acidului clorhidric asupra sărurilor

Concluzii. Din experiențele efectuate se deduc proprietățile chimice ale soluției de acid clorhidric.

Tema 1. Soluția de acid clorhidric înroșește turnesolul și nu colorează fenolftaleina (proprietate comună pentru toți acizii, vezi clasa a VII-a).

Tema 2. Soluția de acid clorhidric reacționează cu metalele cu caracter puternic electropozitiv, formînd clorurile respective și dezvoltînd hidrogen:

$$2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Acid clorhidric	Zinc	Clorură de zinc	Hidrogen

> Reacția este utilizată la obținerea hidrogenului în laborator.

Generalizînd:

$$\mathbf{HCl + Metal} = \textit{Clorură} + \mathbf{H_2\uparrow}$$

Metalele cu un slab caracter electropozitiv (de exemplu cuprul) nu pot substitui hidrogenul din acidul clorhidric. Deci acestea nu reacționează cu acidul clorhidric.

Tema 3. Soluția de acid clorhidric reacționează cu oxizii metalici formînd clorurile respective și apă:

$$2HCl + ZnO = ZnCl_2 + H_2O$$

Acid clorhidric	Oxid de zinc	Clorură de zinc	Apă

$$2HCl + CuO = CuCl_2 + H_2O$$

Acid clorhidric	Oxid de cupru	Clorură de cupru	Apă

> Reacția își găsește aplicație la solubilizarea oxidului de cupru în procesul de cositorire (decaparea cuprului).

Generalizînd: $\mathbf{HCl + Oxid\ bazic} = \textit{Clorură} + \mathbf{H_2O}$

Tema 4. Tratînd clorură de fier (III) $FeCl_3$ cu hidroxid de sodiu NaOH s-a obținut hidroxidul de fier (III) $Fe(OH)_3$, bază insolubilă (precipitat, brun-roșcat):

$$FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

Soluția de acid clorhidric reacționează atît cu bazele insolubile, cît și cu cele solubile, formînd clorurile respective și apa:

$$3HCl + Fe(OH)_3 = FeCl_3 + 3H_2O$$

Acid clorhidric	Hidroxid de fier (III)	Clorură de fier (III)	Apă

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

Acid clorhidric	Hidroxid de sodiu	Clorură de sodiu	Apă

> Acidul clorhidric se utilizează ca reactiv în laborator pentru neutralizarea bazelor.

Generalizînd: $\mathbf{HCl + Bază} = \textit{Clorură} + \mathbf{H_2O}$

Reamintim că reacțiile dintre acizi și baze se cunosc sub numele de *reacții de neutralizare* și duc la formarea sărurilor. În cea de a doua experiență,

momentul neutralizării a corespuns momentului în care culoarea indicatorului s-a modificat.

Tema 5. Soluția de acid clorhidric reacționează și cu sărurile :

— cu carbonații dă reacții cu efervescență, datorită degajării abundente de dioxid de carbon CO_2. Inițial se formează acid carbonic H_2CO_3, care, fiind nestabil, se descompune în dioxid de carbon și apă:

$$2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + H_2CO_3$$

Acid clorhidric	Carbonat de sodiu	Clorură de sodiu	

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

> Reacția este utilizată la recunoașterea carbonaților și la prepararea dioxidului de carbon în laborator.

— cu azotatul de argint $AgNO_3$ rezultă un precipitat alb de clorură de argint AgCl și acid azotic HNO_3:

$$HCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + HNO_3$$

Acid clorhidric	Azotat de argint	Clorură de argint	Acid azotic

> Reacția, fiind caracteristică, este folosită la *recunoașterea acidului clorhidric și a clorurilor solubile* (deci a ionului Cl^- clorură).

Generalizînd cazurile particulare de mai sus:

$$\mathbf{HCl + Sare} = \textit{Clorură} + \mathbf{Un\ nou\ acid}$$

> Acidul clorhidric se folosește la obținerea în laborator a unor acizi mai slabi, de exemplu H_2S.

Observăm că toate reacțiile soluției de acid clorhidric cu metale, oxizi metalici, baze și săruri conduc în final la formarea clorurilor (sărurilor acidului clorhidric).

> Toate tipurile de reacții menționate pot fi folosite la obținerea clorurilor.

Temă de control

1. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc atunci cînd se tratează pilitură de fier cu soluție de acid clorhidric și hidroxid de fier II cu soluția aceluiași acid. Comparați cele două ecuații chimice și specificați concluziile la care ați ajuns.

2. Dați două exemple de reacții ale soluției de acid clorhidric cu săruri diferite.

3. Cu ce substanță poate să reacționeze acidul clorhidric în soluție pentru a obține una și aceeași sare: $ZnCl_2$?

2.5. Sărurile acidului clorhidric

Sărurile acidului clorhidric se numesc cloruri. Ele sînt combinații binare.

Clorurile metalelor sînt substanțe solide, incolore sau colorate și solubile în apă, cu excepția clorurilor de argint AgCl, mercur (I) Hg_2Cl_2 și cupru(I) CuCl. Sărurile acidului clorhidric se obțin fie prin arderea metalelor respective în clor (v. pag. 35 și fig. 2.10), fie în urma reacțiilor acidului clorhidric cu metale, oxizi metalici, baze sau săruri (v. pag. 42—45).

Clorurile solubile, ca și acidul clorhidric, se recunosc cu ajutorul azotatului de argint (pag. 45). De exemplu:

> Ce produși rezultă în urma tratării unei soluții de $ZnCl_2$ cu soluție de $AgNO_3$?

$$\underset{\text{Clorură de sodiu}}{NaCl} + \underset{\text{Azotat de argint}}{AgNO_3} = \underset{\text{Clorură de argint}}{AgCl\downarrow} + \underset{\text{Azotat de sodiu}}{NaNO_3}$$

În urma reacției se formează un precipitat alb-brînzos de clorură de argint, care, în timp, sub influența luminii se înnegrește, datorită descompunerii în argint metalic fin divizat și clor.

> Sensibilitatea halogenurilor de argint la lumină și-a găsit aplicații la fabricarea clișeelor și filmelor fotografice.

Cea mai importantă clorură este *clorura de sodiu* (sarea de bucătărie), compus ionic: Na^+Cl^-. Se găsește în natură fie sub formă de sare gemă, fie dizolvată în apa mărilor, oceanelor, lacurilor sărate și în ape minerale.

Cele mai importante izvoare de ape minerale clorurate din țara noastră sînt la: Monteoru, Ocna Sibiului, Ocna Mureșului, Băile Herculane, Sovata, Slănic, Lacul Sărat etc.

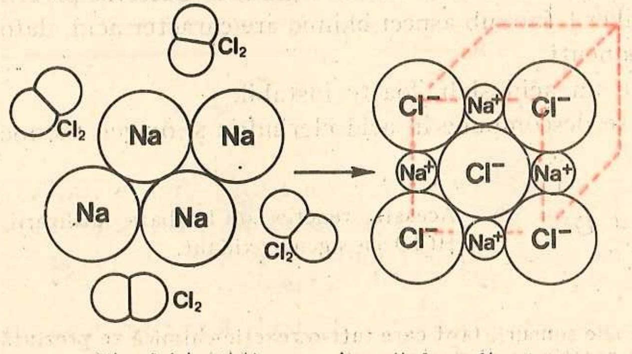


Fig. 2.24. Obținerea clorurii de sodiu

În stare pură clorura de sodiu este o substanță solidă, cristalizată în formă cubică (fig. 2.24), incoloră, cu gust sărat și solubilă în apă.

Clorura de sodiu constituie materia primă care stă la baza întregii industrii clorosodice. Din

clorura de sodiu se prepară clorul (v. pag. 30), sodiul, acidul clorhidric (pag. 39), hidroxidul de sodiu (pag. 31) etc.

Cele mai mari centre ale industriei clorosodice din țara noastră se găsesc la Govora, Victoria, Borzești și Turda.

Clorura de sodiu este în același timp folosită și în alimentație, ca sare de bucătărie, în industria alimentară la conservarea alimentelor și în medicină, ca ser fiziologic (soluție 0,86%).

2.6. Cele mai importante combinații oxigenate ale clorului

Dintre combinațiile oxigenate ale clorului, în continuare se vor prezenta:
- acidul hipocloros, HClO, și sarea sa, hipocloritul de sodiu, NaClO;
- clorura de var, $CaOCl_2$ și
- cloratul de potasiu, $KClO_3$.

2.6.1. Acidul hipocloros HClO

Acidul hipocloros prezintă următoarea structură electronică (fig. 2.25):

Fig. 2.25

Acidul hipocloros nu se cunoaște în stare liberă. El a fost obținut numai în soluție; de exemplu, prin barbotarea clorului în apă (v. formarea apei de clor, pag. 32).

> Cîte specii de particule prezintă apa de clor?

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl^*$$

Soluția obținută, sub aspect fizic, are culoarea galbenă datorită prezenței clorului nereacționat (liber), iar sub aspect chimic are caracter acid, datorită celor doi acizi componenți.

Acidul hipocloros este un acid slab, foarte instabil.

Sub acțiunea luminii se descompune în acid clorhidric și oxigen atomic.

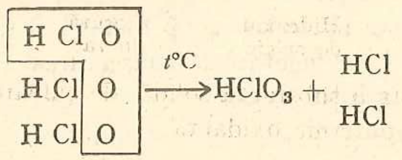
$$HClO \xrightarrow[\text{luminoasă}]{\text{energie}} HCl + O$$

> Această reacție stă la baza utilizării HClO ca agent oxidant.

* Reacția are loc în ambele sensuri, fapt care într-o reacție chimică se prezintă prin săgeți duble. O astfel de reacție se numește *reacție reversibilă*.

Acidul hipocloros este deci o substanță oxidantă.

Prin încălzire, la temperaturi care depășesc 50°C, se transformă în acid cloric $HClO_3$ și acid clorhidric HCl.



sau totalizînd:

$$3HClO = HClO_3 + 2HCl$$

2.6.2. Sărurile acidului hipocloros. Hipocloriții

Sărurile acidului hipocloros se numesc hipocloriți și au formula generală: $M^n(ClO)_n$ sau ionic M^{n+} $nClO^-$.

Cei mai importanți hipocloriți sînt:

> Scrieți formulele ionice ale hipocloriților dați. Ce ion comun prezintă toate aceste săruri?

NaClO hipocloritul de sodiu
KClO hipocloritul de potasiu
$Ca(ClO)_2$ hipocloritul de calciu

Aceste săruri în laborator se obțin prin barbotarea clorului gazos în soluțiile hidroxizilor respectivi:

De exemplu:

Cl_2	+	2 NaOH	=	NaClO	+	NaCl	+	H_2O
Clor		Hidroxid de sodiu		Hipoclorit de sodiu		Clorură de sodiu		Apă

Hipocloriții sînt substanțe oxidante (ca și acidul din care provin) și se utilizează ca decoloranți în industria textilă și ca dezinfectanți.

2.6.3. Clorura de var $CaOCl_2$

Este o sare mixtă a acidului clorhidric și a acidului hipocloros.

> Ce tip de legătură prezintă HCl și HClO în comparație cu clorura de var $CaOCl_2$?

HCl
HClO

$Ca^{2+}\begin{cases} Cl^- \\ ClO^- \end{cases}$

În laborator se obține prin barbotarea clorului gazos într-o soluție de var stins (hidroxid de calciu):

Cl_2	+	$Ca(OH)_2$	=	$CaOCl_2$	+	H_2O
Clor		Hidroxid de calciu		Clorură de var		Apă

Clorura de var este o substanță solidă, de culoare albă, cu miros iritant de clor și cu acțiune puternic oxidantă.

La cald se descompune în clorură de calciu și oxigen molecular:

$2CaOCl_2$	=	$2CaCl_2$	+	$O_2\uparrow$
Clorură de var		Clorură de calciu		Oxigen

iar în prezența acidului clorhidric eliberează clor molecular:

> Ce substanță joacă rol de oxidant în reacția considerată?
> Cine manifestă rol reducător în aceeași reacție?

$CaOCl_2$	+	2HCl	=	$CaCl_2$	+	$Cl_2\uparrow$	+	H_2O
Clorură de var		Acid clorhidric		Clorură de calciu		Clor		Apă

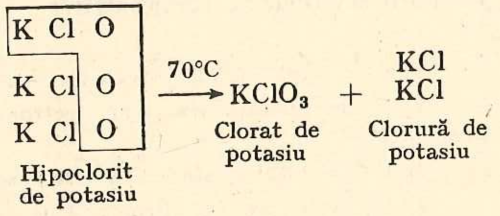
Datorită puternicului său caracter oxidant clorura de var este folosită ca decolorant în industria hîrtiei și în industria textilă, ca insecticid și dezinfectant.

2.6.4. Cloratul de potasiu $KClO_3$

Cloratul de potasiu este un compus ionic cu formula $K^+ClO_3^-$.

Ionul clorat ClO_3^- este mai stabil decît ionul hipoclorit ClO^-, de aceea în laborator cloratul de potasiu se obține prin încălzirea hipocloritului de potasiu la 70°C.

> Scrieți sub formă restrînsă ecuația reacției chimice de transformare a hipocloritului de potasiu în clorat de potasiu.



Cloratul de potasiu este o sare solidă, cristalizată, puțin solubilă în apă și care se păstrează în sticle de culoare închisă.

Demonstrație experimentală

Într-o eprubetă se introduce o cantitate mică de clorat de potasiu $KClO_3$ și dioxid de mangan MnO_2 drept catalizator. Se încălzește eprubeta cu grijă, agitînd continuu, pînă la topirea cloratului de potasiu.

Cu o așchie de brad, care prezintă puncte incandescente, se încearcă natura gazului degajat.

> În ce condiții ar avea loc reacția de descompunere a $KClO_3$ în absența MnO_2?

Se constată că aceasta se aprinde și arde cu flacără. Deci gazul degajat este oxigenul.

Prin încălzire, cloratul de potasiu se descompune în clorură de potasiu și oxigen molecular.

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{t^\circ C} 2KCl + 3O_2\uparrow$$

Clorat de potasiu — Clorură de potasiu — Oxigen

> Descompunerea termică a cloratului de potasiu constituie o metodă de obținere a oxigenului în laborator.

La obținerea clorului în laborator s-a constatat că cloratul de potasiu este un puternic oxidant, întrucît a oxidat acidul clorhidric, HCl, la clor Cl_2.

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

Clorat de potasiu — Acid clorhidric — Clorură de potasiu — Clor — Apă

Datorită caracterului său oxidant, cloratul de potasiu se utilizează în industria explozivilor, a artificiilor, în fabricarea chibriturilor și ca dezinfectant în medicină.

În laborator, cloratul de potasiu este folosit la obținerea clorului și a oxigenului.

Exerciții și probleme recapitulative

1) Cum explicați electrovalența — 1 și monocovalența halogenilor?

2) Exemplificați caracterul electronegativ al elementelor din grupa a VII-a principală.

3) De ce clorul în stare liberă se găsește sub formă moleculară și nu atomică?

4) Stabiliți care din afirmațiile de mai jos sînt incorecte și rectificați erorile:

— Fluorul și clorul au valența maximă egală cu numărul grupei căreia aparțin.

— În urma electrolizei soluției de clorură de sodiu, clorul se dezvoltă la catod, iar hidrogenul la anod.

— Prin arderea hidrogenului în clor se obține o clorură metalică.

— Prin arderea sodiului în clor se obține acidul clorhidric.

5) Particularizați forma generală de mai jos:

HCl + Baze sau oxizi bazici $\longrightarrow$ Cloruri + H_2O

6) Cum vă explicați că atît în reacțiile cu oxizii bazici, cît și în cele cu bazele, acidul clorhidric formează aceiași produși de reacție: cloruri și apă?

7) Care din reacțiile de mai jos sînt posibile, care sînt imposibile? Argumentați răspunsul:

a) $2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl\uparrow + Na_2SO_4$

b) $K_2SO_4 + 2HCl = 2KCl + H_2SO_4$

c) $2HCl + Cu = CuCl_2 + H_2\uparrow$

d) $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$

8) Ce cantitate de acid clorhidric reacționează cu amoniacul, dacă se obțin 107 g clorură de amoniu? Exprimați răspunsul în grame și în moli.

Indicație. Pentru problemele 8, 9 și 10 folosiți masele atomice rotunjite din Anexa 1, coloana a 6-a.

9) Cîți moli de zinc reacționează cu 200 g soluție de acid clorhidric cu concentrația 36,5%?

10)* O soluție de acid clorhidric HCl cu concentrația 10% se adaugă peste 10 g carbonat de calciu. Ce cantitate de dioxid de carbon se dezvoltă și cîtă soluție de acid clorhidric se va consuma?

11) Se dă schema de mai jos:

$H_2 + a$, $NaCl + b$ $\longrightarrow$ HCl

HCl:

$+ NH_3 \longrightarrow c$

$+ Zn \longrightarrow d + H_2\uparrow$

$+ e \longrightarrow d + f$

$+ g \longrightarrow d + f$

$+ Na_2CO_3 \longrightarrow NaCl + h\uparrow + f$

$+ i \longrightarrow AgCl\downarrow + j$

$+ KClO_3 \longrightarrow k + a\uparrow + f$

și se cer următoarele:

— să se determine substanțele chimice corespunzătoare literelor *a, b, c ... k*,

— să se scrie ecuațiile reacțiilor corespunzătoare proceselor chimice cuprinse în schemă,

— să se menționeze care din aceste reacții își găsesc aplicații în industrie și în laborator,

— să se specifice și să se explice tipul de legătură al substanțelor subliniate.

12) Se dă schema de mai jos:

$Cl_2 +$
- $—H_2O \rightarrow a + b$
- $—c \rightarrow NaClO + NaCl + d$
- $—Ca(OH)_2 \rightarrow e + d$

și se cere: — să se determine ce substanțe chimice corespund literelor *a, b, c, d* și *e*,

— să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare proceselor cuprinse în schemă,

* Problemele 10 și 11 pot fi rezolvate în cadrul ședințelor de cerc. Confruntați rezultatele obținute cu cele indicate în anexa 2.

— să se precizeze în ce condiții substanța *a* se transformă în *b*,

— să se specifice condițiile de lucru necesare substanței *e* pentru a se transforma în clorură de calciu ($CaCl_2$).

13) Completați în figura 2.26 denumirile clorurilor, folosind informațiile de mai jos:

1. Materie primă folosită la prepararea acidului clorhidric în laborator.
2. Produs rezultat prin arderea cuprului în clor.
3. Precipitat alb, care indică prezența ionului de clor.
4. Substanță rezultată în urma reacției oxidului de zinc cu soluție de acid clorhidric.
5. Fum alb rezultat la apropierea unei baghete de sticlă înmuiată în soluție de amoniac, de altă baghetă umezită cu soluție de acid clorhidric.
6. Sare mixtă a acidului hipocloros și a acidului clorhidric.

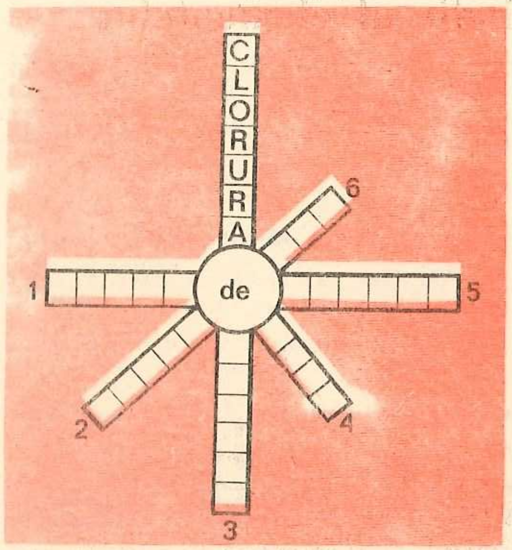
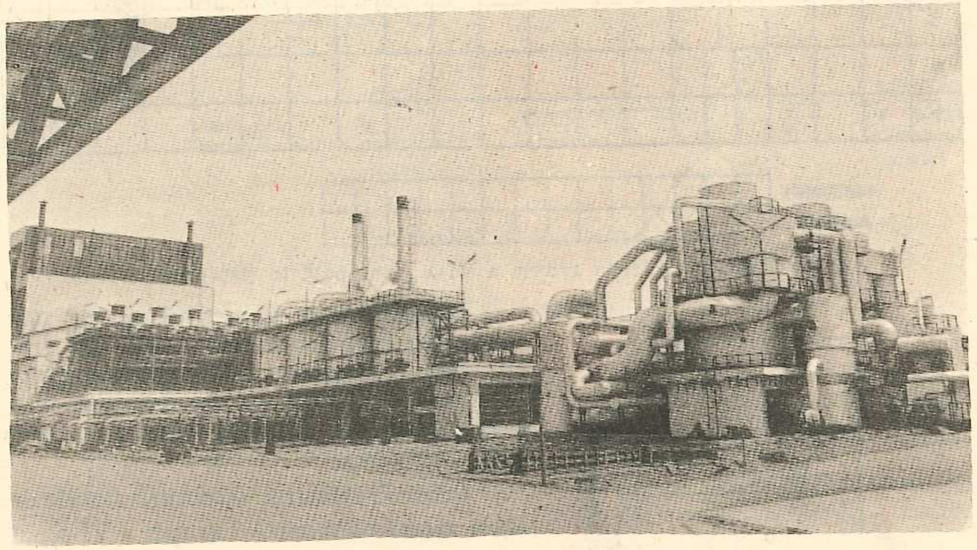


Fig. 2.26. Rebus chimic

3 Noțiuni despre grupa a VI-a principală a sistemului periodic al elementelor



Fabrica de acid sulfuric de la Combinatul de Îngrășăminte Chimice Turnu-Măgurele.

3.1. Caractere generale

Grupa a VI-a a sistemului periodic se numește *grupa oxigenului*, după denumirea primului element al grupei.

În această grupă sînt situate următoarele elemente: oxigen O, sulf S, seleniu Se, telur Te și poloniu Po, element radioactiv.

Numărul atomic Z și numărul de masă A ale fiecărui element sînt indicate în tabelul din figura 3.1, iar structura atomilor corespunzători în figura 3.2. (S-au folosit masele atomice rotunjite, valori pe care le veți utiliza în rezolvarea problemelor.)

Din aceste reprezentări se poate observa că raza atomică crește de la oxigen spre telur și că atomii tuturor elementelor din grupa a VI-a principală au 6 electroni pe stratul exterior.

Existența a 6 electroni pe ultimul strat explică caracterul electronegativ, și tendința de ionizare a acestor elemente.

Creșterea razei atomice determină descreșterea caracterului electronegativ de la oxigen la telur. Acesta din urmă, obișnuit, se prezintă ca metal.

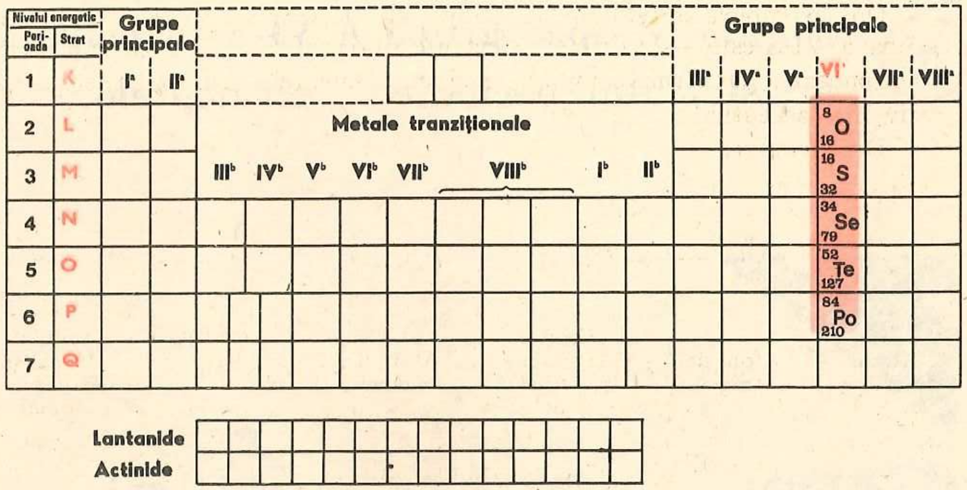


Fig. 3.1. Poziția grupei a VI-a principală în sistemul periodic

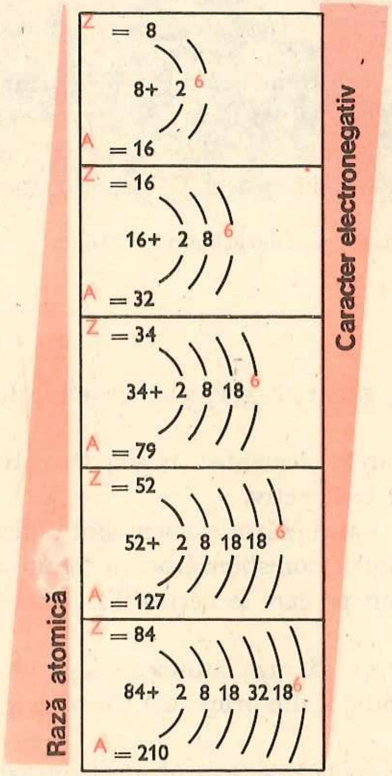


Fig. 3.2.
Structura atomilor elementelor din grupa a VI-a principală

Oxigenul este elementul cu cel mai accentuat caracter electronegativ din grupă, dar caracterul său electronegativ este mai mic decît cel al fluorului (element situat în grupa a VII-a și în aceeași perioadă).

Pentru realizarea structurii stabile de octet atomii elementelor grupei a VI-a pot accepta doi electroni, transformîndu-se astfel în ioni cu două sarcini negative.

De exemplu:

$$:\ddot{O}\cdot + 2e^- \longrightarrow :\ddot{O}:^{2-}$$

Atom de oxigen — Ion de oxigen

$$:\ddot{S}\cdot + 2e^- \longrightarrow :\ddot{S}:^{2-}$$

Atom de sulf — Ion de sulf

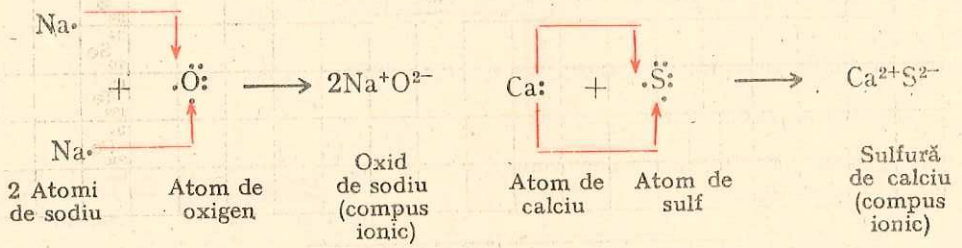
Cu toate că tendința de formare a ionilor negativi scade simțitor de la oxigen la telur, procesul de ionizare se poate generaliza sub forma:

$$:\ddot{E}\cdot + 2e^- \longrightarrow :\ddot{E}:^{2-}$$

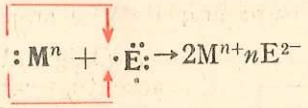
Atomul elementului — Ionul elementului

Din exemplele anterioare se deduce că electrovalența elementelor din grupa a VI-a este —2. Primele elemente din grupa a VI-a avînd caracter electronegativ pot forma compuși ionici cu elementele cu caracter electropozitiv mai accentuat.

De exemplu:



Generalizînd se obține:



> Ce tip de compus va rezulta în urma reacției potasiului cu oxigenul? Dar cu sulful?

Atomii elementelor grupei a VI-a își pot forma structura stabilă a gazului rar cel mai apropiat (următorul din perioadă) și prin legături covalente.

De exemplu:

$$:\ddot{O}\cdot + 2H\cdot \longrightarrow H:\ddot{O}:H \qquad :\ddot{S}\cdot + 2H\cdot \longrightarrow :\ddot{S}:H\,(H)$$

Atom de oxigen — 2 Atomi de hidrogen — Molecula de apă; Atom de sulf — 2 Atomi de hidrogen — Moleculă de hidrogen sulfurat

Generalizînd:

$$:\ddot{E}\cdot + 2H\cdot \longrightarrow :\ddot{E}:H\,(H)$$

Atomul elementului — **2 Atomi de hidrogen** — **Molecula compusului cu hidrogenul**

Compoziția compușilor covalenți de tipul H_2E(H_2O, H_2S etc.) confirmă faptul că elementele din grupa a VI-a sînt dicovalente față de hidrogen și că valența față de acesta este dată de diferența dintre 8 și numărul grupei (8—6=2).

Cu excepția oxigenului care este constant divalent, celelalte elemente pot prezenta față de oxigen covalențe superioare (4 și maximum 6). Combinațiile cu oxigenul ale sulfului, seleniului și telurului confirmă tetra- și hexavalența acestor elemente: $S^{IV}O_2^{II}$ dioxid de sulf, $S^{VI}O_3^{II}$ trioxid de sulf, $Se^{IV}O_2^{II}$ dioxid de seleniu etc.

Generalizînd cazurile exemplificate mai sus se obțin formulele:

Scrieți oxizii telurului, utilizînd formulele generale date.

$\overset{IV}{E}\,\overset{II}{O_2}$ și $\overset{VI}{E}\,\overset{II}{O_3}$

Dioxidul **Trioxidul**

Caracterul acid al oxizilor scade de la sulf la telur, dar toți oxizii acestor elemente sînt anhidride acide, deci cu apa dau acizi. De exemplu:

$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$ (Dioxid de sulf + Apă = Acid sulfuros)

$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ (Trioxid de sulf + Apă = Acid sulfuric)

În grupă variază și o serie de proprietăți fizice, așa cum rezultă din tabelul 3.1:

Tabelul 3.1

Elementul	Starea de agregare	Culoarea	Temperatura de topire
Oxigen	Gaz	Incolor	—218,9°C
Sulf	Solid	Galben	+118,0°C
Seleniu	Solid	Roșu-brun	220,2°C
Telur	Solid	Alb-argintiu, luciu metalic	452,0°C

Comparați proprietățile fizice ale elementelor din grupa a VI-a, folosind informațiile cuprinse în tabelul 3.1.

Ca și în grupa a VII-a, proprietățile primului element din grupa a VI-a, oxigenul, diferă mult de proprietățile celorlalte elemente din grupă, datorită razei foarte reduse a atomului și reținerii puternice de către nucleu a electronilor din stratul exterior. Întrucît oxigenul a fost studiat în clasa a VII-a, în continuare se va prezenta sulful.

Teme de control

1. Ce valență manifestă oxigenul față de calciu?
Reprezentați prin modele cunoscute formarea oxidului de calciu.
2. Ce tip de legătură prezintă sulfura de sodiu?
Care va fi formula acestei substanțe: $2Na^+S^{2-}$ sau $\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\!>\!S$?
3. Care va fi legătura chimică din molecula de hidrogen telurat?

3.2. Sulful (pucioasa) S

3.2.1. Structura atomului de sulf

Sulful are 4 izotopi stabili: $\frac{A}{Z} = \frac{32}{16}$ S care se găsește în proporție de 95,1%,
$\frac{A}{Z} = \frac{33}{16}$ S care se găsește în proporție de 0,74%,
$\frac{A}{Z} = \frac{34}{16}$ S care se găsește în proporție de 4,2%,
$\frac{A}{Z} = \frac{36}{16}$ S care se găsește în proporție de 0,016%.

Deoarece izotopul $^{32}_{16}S$ se găsește în proporție de peste 95%, în continuare se vor face referiri numai la acest izotop care are numărul atomic $Z = 16$ și numărul de masă $A = 32$.

Deci, atomul de sulf cuprinde în nucleu 16 protoni (16 sarcini pozitive) și 16 neutroni, iar în învelișul de electroni 16 electroni (16 sarcini negative) repartizați ca în figurile 3.3 și 3.4.

Sulful este situat în sistemul periodic în grupa a VI-a, perioada a 3-a, datorită faptului că atomul său are în curs de completare stratul M, iar pe ultimul strat conține 6 electroni.

Molecula de sulf este formată din 8 atomi, avînd formula S_8*.

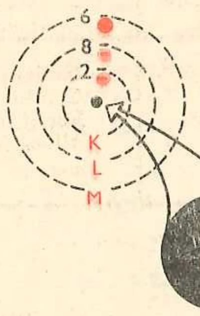


Fig. 3.3. Structura atomului de sulf (Izotopul $^{32}_{16}S$)

Fig. 3.4. Căsuța sulfului din sistemul periodic

* În scopul simplificării scrierii ecuațiilor reacțiilor chimice la care participă sulful, nu se va folosi formula S_8, se va scrie S.

3.2.2. Starea naturală a sulfului

Sulful se găsește atît în stare liberă, sub formă de zăcăminte subterane sau la suprafața pămîntului, cît și sub formă de combinații: în sulfuri (pirită FeS_2, galenă PbS, blendă ZnS) și sulfați (gipsul $CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

3.2.3. Proprietățile fizice ale sulfului

Cele mai importante proprietăți fizice ale sulfului se vor deduce în urma unor experiențe simple.

Activitate independentă a elevilor

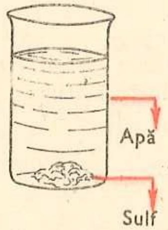


Fig. 3.5. Sulf cristalizat introdus în apă

Tema 1: Determinarea aspectului și rezistenței mecanice a sulfului

Sarcini de lucru. a. Observați cu atenție sulful cristalizat (bastonul de sulf) și floarea de sulf. Stabiliți apoi starea de agregare și culoarea.

b. Încercați rezistența cristalelor de sulf la sfărîmare.

Tema 2: Determinarea densității și solubilității sulfului

Sarcini de lucru. a. Introduceți sulf cristalizat într-un pahar cu apă (fig. 3.5).

Ce concluzie deduceți asupra densității și solubilității sulfului în apă?

b. Luați într-o eprubetă o cantitate mică de sulf și turnați deasupra sulfură de carbon. Agitați bine eprubeta. Ce observați?

Atenție! Sulfura de carbon este o substanță toxică și inflamabilă. Stingeți orice sursă de încălzire în timp ce folosiți această substanță. După terminarea experienței introduceți eprubeta sub nișă.

Tema 3: Determinarea conductibilității electrice și termice a sulfului

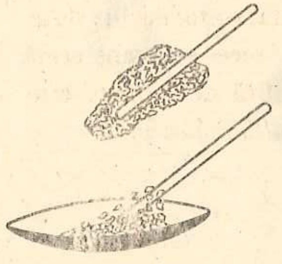


Fig. 3.6. Electrizarea sulfului prin frecare

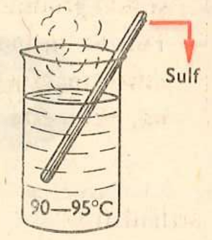


Fig. 3.7. Baston de sulf introdus în apă fierbinte

Sarcini de lucru. a. Frecați, cu o bucată de blană, un baston de sulf, bine uscat. Apropiați-l apoi de bucăți mici de hîrtie (fig. 3.6).

Ce deduceți din această experiență?

b. Într-un pahar cu apă fierbinte (90—95°C) introduceți un baston de sulf (fig. 3.7).

Ce fenomen are loc și cum il explicați?

Tema 4: Comportarea sulfului la încălzire

Sarcini de lucru. Într-un pahar Erlenmeyer de 100 cm^3 introduceți aproximativ 5 g floare de sulf. Prindeți paharul cu un cleşte de lemn și încălziți cu grijă conținutul acestuia pînă la fierbere. Observați cu multă atenție toate fazele prin care trece sulful în timpul încălzirii (fig. 3.8, a și b).

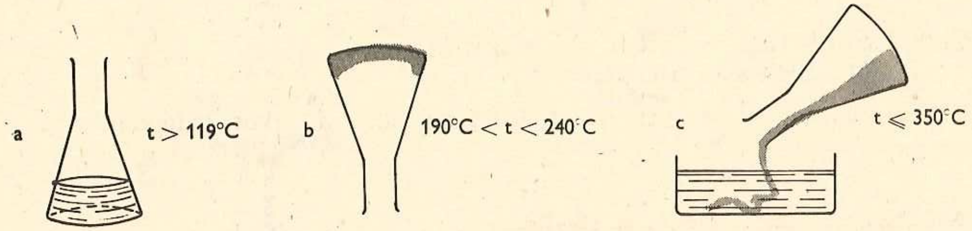


Fig. 3.8. Obținerea sulfului plastic

Înainte de a ajunge la fierbere, turnați lichidul, în șuvițe subțiri, într-un cristalizor cu apă rece (fig. 3.8,c); încercați apoi proprietățile elastice ale sulfului răcit brusc. Ce observați?

Concluzii. Din experiențele anterioare se deduc următoarele proprietăți fizice:

Tema 1. **Sulful este o substanță solidă, cristalizată, de culoare galbenă, sfărîmicioasă.**

Tema 2. **Sulful are densitate mai mare decît apa, este insolubil în apă, dar solubil în sulfura de carbon CS_2.**

Tema 3. **Sulful este rău conducător de căldură și electricitate.**

Tema 4. **Încălzit, sulful se topește ușor (la 119°C) și capătă aspectul mierei de albine. Continuînd încălzirea, culoarea se închide, iar viscozitatea crește atît de mult, încît vasul poate fi întors cu gura în jos. La încălzire și mai pronunțată, sulful devine fluid. Turnat în apă rece se transformă într-o masă elastică de culoare brună, care este** ***sulful plastic.***

Comparați proprietățile fizice ale sulfului cu cele ale oxigenului.

3.2.4. Proprietățile chimice ale sulfului

Le temperatură obișnuită, sulful reacționează greu. Prin încălzire se combină însă cu hidrogenul, oxigenul, metalele și alte elemente.

Astfel, introducerea hidrogenului într-o atmosferă de vapori de sulf (fig. 3.9) conduce la formarea hidrogenului sulfurat:

$$\underset{\text{Sulf}}{S} + \underset{\text{Hidrogen}}{H_2} = \underset{\text{Hidrogen sulfurat}}{H_2S}$$

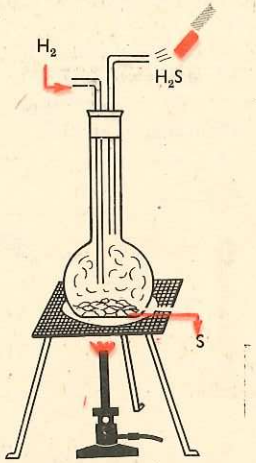


Fig. 3.9. Arderea hidrogenului în vapori de sulf

Ce tip de legătură se stabilește în H_2S?

Activitate independentă a elevilor

a) Încălziți sulf într-o lingură de ars a cărei vergea traversează un capac de carton. Observați cu atenție culoarea flăcării și produsul obținut.

Atenție! Nu inspirați gazul rezultat, întrucît este vătămător organismului.

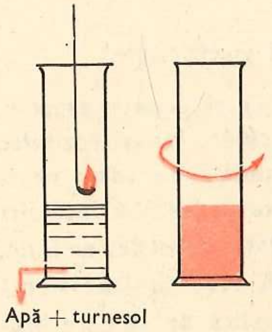


Fig. 3.10. Arderea sulfului și dizolvarea dioxidului de sulf în apă

b) Introduceți lingura cu sulful aprins într-un cilindru în care se găsește o cantitate redusă de apă și turnesol (fig. 3.10). Agitați ușor cilindrul pentru a favoriza dizolvarea gazului rezultat.

Ce observați și cum vă explicați fenomenul?

c) Într-un mojar introduceți o picătură de mercur și floare de sulf. Mojarați și observați aspectul substanței rezultate.

Atenție! Nu vă aplecați deasupra mojarului. Vaporii de mercur sînt toxici.

d) Luați, într-o eprubetă, un vîrf de spatulă dintr-un amestec de fier și sulf (7 g Fe + 4 g S).

Prindeți eprubeta cu un clește de lemn. Încălziți direct în flacără, pînă la apariția unui punct incandescent. Retrageți apoi eprubeta din flacără. Ce observați?

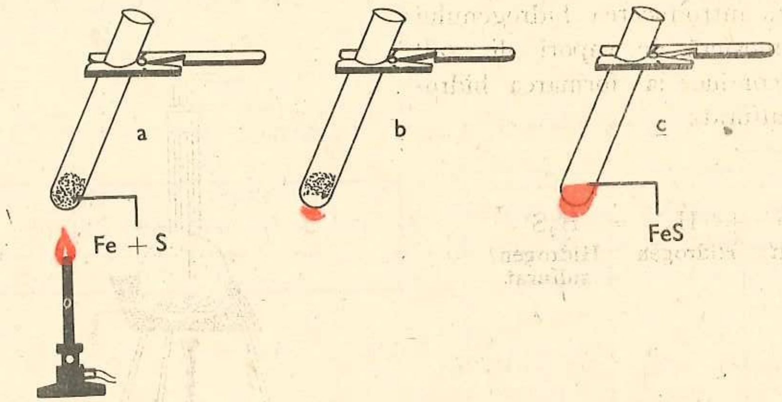


Fig. 3.11. Reacția de formare a sulfurii de fier

Confruntați etapele experienței efectuate cu cele din figura 3.11.

Explicația fenomenelor. La cald sulful se aprinde, arde cu flacără albastră și formează un gaz incolor, cu miros înțepător, numit dioxid de sulf:

$$\underset{\text{Sulf}}{S} + \underset{\text{Oxigen}}{O_2} = \underset{\text{Dioxid de sulf}}{SO_2}$$

Acesta se dizolvă parțial în apă și rezultă o soluție de acid sulfuros care înroșește turnesolul.

Acidul sulfuros rezultat fiind instabil se descompune, în parte, în dioxid de sulf și apă. Reacția avînd loc în ambele sensuri, în ecuația chimică se vor folosi săgeți în ambele sensuri. În acest mod se reprezintă o reacție reversibilă.

$$\underset{\text{Dioxid de sulf}}{SO_2} + \underset{\text{Apă}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Acid sulfuros}}{H_2SO_3}$$

Cărei categorii de oxizi aparține dioxidul de sulf?

Arderea sulfului își găsește aplicație la obținerea dioxidului de sulf și a acidului sulfuric.

Sulful reacționează cu metalele, formînd sulfuri. De exemplu:

— cu mercurul formează sulfura de mercur, substanță solidă de culoare neagră

$$\underset{\text{Mercur}}{Hg} + \underset{\text{Sulf}}{S} = \underset{\text{Sulfură de mercur}}{HgS}$$

— cu fierul se formează sulfura de fier, substanță solidă, de culoare neagră

$$Fe + S = FeS$$

Fier, Sulf, Sulfură de fier

> Ce produse rezultă în urma reacțiilor sulfului cu zincul și cu aluminiul?

> Reacțiile sulfului cu metalele sînt utilizate la obținerea sulfurilor în laborator.

3.2.5. Alte utilizări ale sulfului

Sulful este folosit la vulcanizarea cauciucului, la fabricarea ebonitei și a prafului de pușcă (format din azotat de potasiu KNO_3, sulf S și cărbune C).

Teme de control

1. Reprezentați structurile atomilor izotopilor $^{A=33}_{Z=16}S$; $^{A=34}_{Z=16}S$ și $^{A=36}_{Z=16}S$. Ce asemănări și ce deosebiri constatați? Ce loc ocupă în sistemul periodic al elementelor acești izotopi?

2. Ce altă experiență propuneți pentru a se demonstra experimental că sulful este rău conducător de electricitate?

3. De ce în experiența b de la pag. 60 s-a pus în evidență prezența acidului sulfuros cu ajutorul turnesolului și nu a fenolftaleinei?

4. Cîte specii de particule se găsesc în soluția de acid sulfuros?

3.3. Clasificarea combinațiilor anorganice ale sulfului

Cele mai importante combinații anorganice ale sulfului sînt cuprinse în schema de mai jos:

Combinațiile anorganice ale sulfului
- **—cu hidrogenul → H_2S hidrogenul sulfurat (acidul sulfhidric)**
- **—cu metalele → $M^{II}_2S_n$ sulfurile**
- **—cu oxigenul**
  - **—oxizii**
    - **—SO_2 dioxidul de sulf**
    - **—SO_3 trioxidul de sulf**
  - **—oxiacizii**
    - **—H_2SO_3 acidul sulfuros**
    - **—H_2SO_4 acidul sulfuric**

În combinațiile sale anorganice sulful prezintă diferite valențe, așa cum rezultă din tabelul 3.2.

Tabelul 3.2

Valența	2		4		6	
	Formula	Denumirea	Formula	Denumirea	Formula	Denumirea
Exemple de combinații	H_2S	Hidrogen sulfurat	SO_2	Dioxid de sulf	SO_3	Trioxid de sulf
	$M^n_2S_n$	Sulfuri	H_2SO_3	Acid sulfuros	H_2SO_4	Acid sulfuric
			$M^n_2(SO_3)_n$	Sulfiți	$M^n_2(SO_4)_n$	Sulfați

3.4. Acidul sulfuric (vitriolul) H_2SO_4

3.4.1. Starea naturală a acidului sulfuric

În stare liberă, acidul sulfuric se găsește în cantități foarte mici în glandele unor moluște. Se găsește însă sub formă de sulfați, dintre care menționăm: sulfatul de calciu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (gipsul) și sulfatul de magneziu $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (sarea amară).

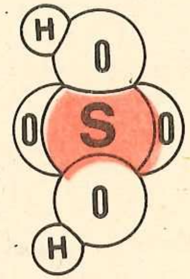


Fig. 3.12. Modelul moleculei de acid sulfuric

3.4.2. Fabricarea industrială a acidului sulfuric

Cel mai uzual procedeu industrial de obținere a acidului sulfuric este *procedeul prin contact*. Acesta prezintă trei faze tehnologice:

a) obținerea dioxidului de sulf,

b) oxidarea catalitică a dioxidului de sulf în trioxid de sulf,

c) absorbția trioxidului de sulf.

a) Pentru obținerea dioxidului de sulf se utilizează prăjirea (oxidarea uscată) sulfurilor naturale, de exemplu a piritei FeS_2:

$$4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Pirită, Oxigen, Oxid de fier (III), Dioxid de sulf

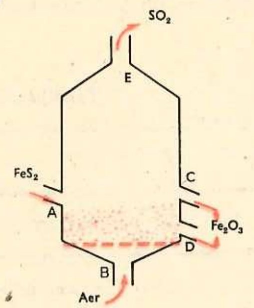


Fig. 3.13. Cuptor pentru prăjirea piritei

Prăjirea piritei are loc în cuptoare speciale, de tipul celui indicat în figura 3.13. În cuptor se introduc concomitent: prin A pirită granulată şi prin B un curent de aer, care menţine în suspensie pulberile fine de FeS_2 şi Fe_2O_3 formînd aşa-numitul *pat fluidizat*. În final oxidul de fier (III) Fe_2O_3 se evacuează prin C şi D, sub formă de cenuşă, iar dioxidul de sulf SO_2 prin E.

b) Dioxidul de sulf obţinut în prima etapă este purificat şi apoi supus oxidării catalitice în instalaţii cunoscute sub numele de *sobe de contact* (fig. 3.14). Dioxidul de sulf, în amestec cu aerul, traversînd straturile încălzite de catalizator (platină Pt sau pentaoxid de vanadiu V_2O_5) trece în trioxid de sulf SO_3.

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$$

Dioxid de sulf — Oxigen — Trioxid de sulf

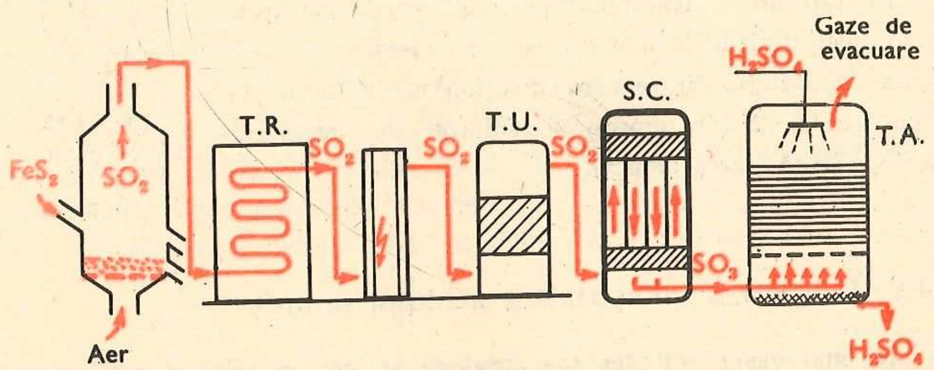


Fig. 3.14. Schema instalaţiei tehnologice de fabricare a acidului sulfuric

c) În continuare trioxidul de sulf este introdus în turnul de absorbţie. Aici întîlneşte în contra-curent ploaia de acid sulfuric concentrat (98%). Astfel se formează acid sulfuric foarte bogat în trioxid de sulf, care se numeşte acid oleum sau fumans (fumegă în aer). Acesta se dizolvă în acid sulfuric diluat, pînă la concentraţia dorită.

La noi în ţară acidul sulfuric se obţine în marile combinate chimice de la Turnu-Măgurele, Năvodari, Valea-Călugărească etc.

Atenţie! Acidul sulfuric, cunoscut şi sub numele de vitriol, este o substanţă foarte periculoasă. Provoacă arsuri grave, arde îmbrăcămintea şi încălţămintea, dă reacţii violente cu multe substanţe. Mînuiţi cu multă prudenţă acidul sulfuric.

3.4.3. Proprietăţile fizice ale acidului sulfuric

Acidul sulfuric pur este un lichid uleios, incolor, inodor, cu densitate mai mare decît a apei, solubil în apă în orice proporţie şi foarte avid de apă.

Demonstraţie experimentală

Într-un cilindru cu apă se montează un termometru, ca în figura 3.15, şi se notează temperatura apei. Se prelinge pe o baghetă de sticlă o cantitate mică de acid sulfuric concentrat, se agită continuu lichidul şi se urmăresc indicaţiile termometrului.

Operaţia se repetă de 2—3 ori. Se observă că dizolvarea acidului sulfuric în apă este însoţită de o mare degajare de căldură.

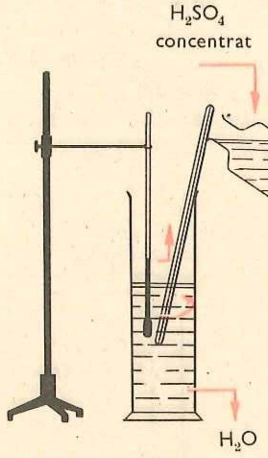


Fig. 3.15. Dizolvarea acidului sulfuric în apă

> Urmăriţi cu atenţie demonstraţia. Ce densitate consideraţi că are H_2SO_4 prin comparaţie cu apa?

Atenţie! Dizolvarea acidului sulfuric în apă se efectuează întotdeauna turnînd cantităţi reduse de acid în apă şi agitînd continuu soluţia. Turnarea apei în acid este complet interzisă!

Teme de control

1. Daţi trei exemple de sulfuri, două exemple de sulfiţi şi două exemple de sulfaţi.
2. Prin ce se deosebesc acizii sulfuros şi sulfuric sub aspect calitativ şi cantitativ?
3. De ce pentru obţinerea acidului sulfuric, trioxidul de sulf se dizolvă în acid sulfuric concentrat şi nu în apă?
4. De ce pentru diluarea acidului sulfuric este interzisă turnarea apei în acid?

3.4.4. Proprietățile chimice ale acidului sulfuric

Acidul sulfuric este un oxiacid, deoarece conține oxigen în molecula sa; este un acid dibazic, deoarece conține doi atomi de hidrogen în moleculă. Ca urmare formează două categorii de săruri: neutre și acide. De exemplu:

Na_2SO_4 — sulfat neutru de sodiu și

$NaHSO_4$ — sulfat acid de sodiu.

Ca și ceilalți acizi studiați, prezintă atît proprietățile generale ale acizilor, cît și proprietăți caracteristice.

Activitate independentă a elevilor

Tema 1: Acțiunea acidului sulfuric asupra indicatorilor

Sarcini de lucru. Turnați acid sulfuric în două eprubete diferite. Adăugați într-o eprubetă 2—3 picături de soluție de turnesol, iar în cealaltă soluție alcoolică de fenolftaleină (fig. 3.16). Ce observați?

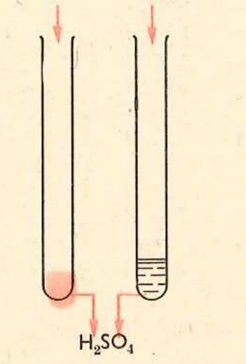


Fig. 3.16. Acțiunea acidului sulfuric asupra indicatorilor

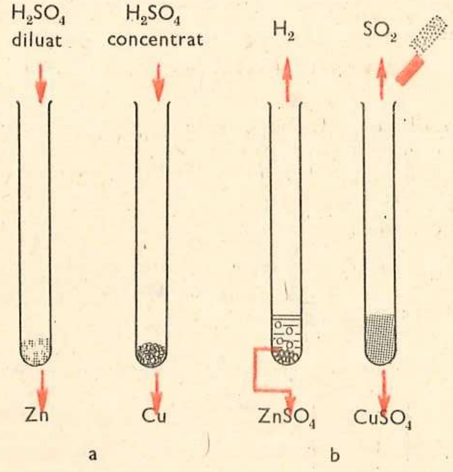


Fig. 3.17. Acțiunea acidului sulfuric asupra metalelor

Tema 2: Acțiunea acidului sulfuric asupra metalelor

Sarcini de lucru. Tratați în eprubete diferite granule de zinc cu acid sulfuric diluat și strujitură de cupru cu acid sulfuric concentrat (fig. 3.17, a). Ce observați?

Verificați natura gazelor dezvoltate cu un chibrit aprins și cu o hîrtie albastră de turnesol umezită. Confruntați rezultatele obținute experimental cu informațiile cuprinse în figura 3.17, b.

Tema 3: Acțiunea acidului sulfuric asupra oxizilor metalici

Sarcini de lucru. Tratați în două eprubete diferite oxid de calciu CaO solid și oxid de cupru CuO solid cu acid sulfuric diluat (fig. 3.18, a). Ce remarcați?

Confruntați produsele rezultate cu cele indicate în figura 3.18, b.

Tema 4: Acțiunea acidului sulfuric asupra bazelor

Sarcini de lucru. a) Preparați hidroxid de cupru $Cu(OH)_2$ folosind soluții de sulfat de cupru $CuSO_4$ și hidroxid de sodiu NaOH (fig. 3.19, a). Tratați $Cu(OH)_2$ obținut cu H_2SO_4 (fig. 3.19, b).

Ce procese chimice au avut loc?

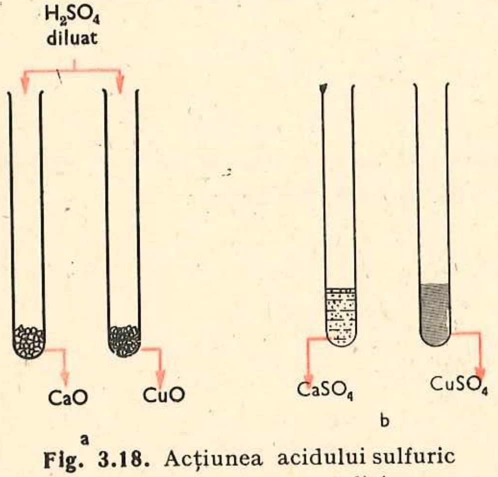


Fig. 3.18. Acțiunea acidului sulfuric asupra oxizilor metalici

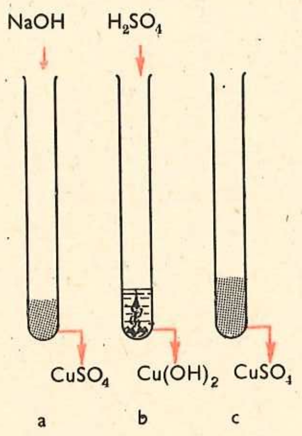


Fig. 3.19. Acțiunea acidului sulfuric asupra bazelor

b) Într-o eprubetă luați soluție de hidroxid de sodiu NaOH și adăugați 1—2 picături de turnesol (fig. 3.20, a).

Cu o pipetă introduceți cu grijă soluție de acid sulfuric H_2SO_4, pînă la modificarea culorii (fig. 3.20, b).

Ce reacție a avut loc?

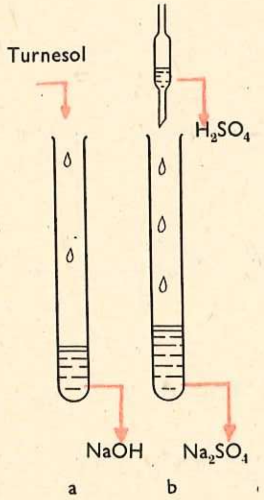


Fig. 3.20. Reacția de neutralizare dintre acidul sulfuric și hidroxidul de sodiu

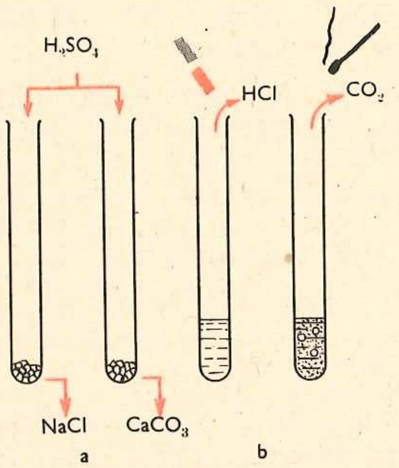


Fig. 3.21. Acțiunea acidului sulfuric asupra sărurilor

Tema 5: Acțiunea acidului sulfuric asupra sărurilor

Sarcini de lucru. În două eprubete tratați clorură de sodiu NaCl și respectiv carbonat de calciu $CaCO_3$ cu acid sulfuric H_2SO_4 (fig. 3.21, a).

Încercați natura gazului dezvoltat în prima eprubetă cu o hîrtie albastră de turnesol umedă, iar a gazului dezvoltat în cea de a doua eprubetă cu un chibrit aprins.

Ce observați?

Comparați rezultatele obținute experimental cu cele indicate în figura 3.21, b.

Tema 6: Proprietățile caracteristice ale acidului sulfuric

Atenție! Primele două experiențe se vor efectua cu acid sulfuric concentrat. Minuiți cu multă grijă această substanță.

Sarcini de lucru. a) Încălziți într-o capsulă cărbune (mangal) și adăugați cu grijă 2—3 picături de acid sulfuric H_2SO_4 concentrat.

Ce observați?

b) Înmuiați o baghetă în acid sulfuric concentrat și apoi atingeți cu ea o hîrtie de filtru, bucăți de lemn și de pînză. Ce remarcați?

Atenție! Nu lăsați să se prelingă picături de acid sulfuric de pe baghetă pe masă, pe piele sau pe haine.

c) Peste o soluție foarte diluată de clorură de bariu turnați o singură picătură de acid sulfuric diluat. Ce observați?

Explicația fenomenelor și concluzii. Din experiențele efectuate se deduc ușor proprietățile chimice ale acidului sulfuric.

Tema 1. **Acidul sulfuric, ca toți ceilalți acizi, înroșește turnesolul și nu colorează fenolftaleina.**

Tema 2. **Cu metalele puternic electropozitive acidul sulfuric reacționează formînd sulfații respectivi și hidrogen:**

> Ce produși ar rezulta în urma reacției magneziului cu H_2SO_4?

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

H_2SO_4	Zn	$ZnSO_4$	H_2
Acid sulfuric	Zinc	Sulfat de zinc	Hidrogen

Generalizînd:

$$\mathbf{H_2SO_4 + Metal} = \mathit{Sulfat} + \mathbf{H_2\uparrow}$$

Metalele cu un caracter electropozitiv scăzut reacționează însă cu acidul sulfuric concentrat în două etape:

$$H_2SO_4 + Cu = CuO + SO_2 + H_2O$$

H_2SO_4	Cu	CuO	SO_2	H_2O
Acid sulfuric	Cupru	Oxid de cupru	Dioxid de sulf	Apă

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$$

H_2SO_4	CuO	$CuSO_4$	H_2O
Acid sulfuric	Oxid de cupru	Sulfat de cupru	Apă

Deci în final se formează sulfatul metalului respectiv, dioxid de sulf și apă.

Tema 3. **Acidul sulfuric reacționează cu oxizii metalici și formează sulfații respectivi și apă:**

$$H_2SO_4 + CaO = CaSO_4 + H_2O$$

H_2SO_4	CaO	$CaSO_4$	H_2O
Acid sulfuric	Oxid de calciu	Sulfat de calciu	Apă

$$H_2SO_4 + CuO = CuSO_4 + H_2O$$

H_2SO_4	CuO	$CuSO_4$	H_2O
Acid sulfuric	Oxid de cupru (negru)	Sulfat de cupru (albastru)	Apă

> Scrieți ecuația reacției dintre ZnO și H_2SO_4.

Generalizînd:

$$\mathbf{H_2SO_4 + Oxid\ metalic} = \mathit{Sulfat} + \mathbf{H_2O}$$

Tema 4. **Acidul sulfuric reacționează cu bazele formînd săruri (sulfați) și apă:**

$$H_2SO_4 + Cu(OH)_2 = CuSO_4 + 2H_2O$$

H_2SO_4	$Cu(OH)_2$	$CuSO_4$	$2H_2O$
Acid sulfuric	Dioxid de cupru	Sulfat de cupru	Apă

$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

H_2SO_4	$2NaOH$	Na_2SO_4	$2H_2O$
Acid sulfuric	Hidroxid de sodiu	Sulfat de sodiu	Apă

Generalizînd:

$$\mathbf{H_2SO_4 + Bază} = \mathit{Sulfat} + \mathbf{H_2O}$$

> Proprietățile acidului sulfuric de a reacționa cu metalele, oxizii metalici și bazele sînt folosite în scopul obținerii sulfaților.

Tema 5. **Acidul sulfuric reacționează cu sărurile formînd noi săruri (sulfați) și eliberînd acizii mai volatili.**

$$H_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$$

H_2SO_4	$2NaCl$	Na_2SO_4	$2HCl$
Acid sulfuric	Clorură de sodiu	Sulfat de sodiu	Acid clorhidric

$$H_2SO_4 + CaCO_3 = CaSO_4 + H_2CO_3 \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O$$

H_2SO_4	$CaCO_3$	$CaSO_4$	H_2CO_3	$CO_2\uparrow$	H_2O
Acid sulfuric	Carbonat de calciu	Sulfat de calciu	Acid carbonic	Dioxid de carbon	Apă

> Ce sare trebuie tratată cu H_2SO_4 pentru a obține HNO_3?

Carbonatul de calciu tratat cu acid sulfuric face efervescență, datorită descompunerii acidului carbonic H_2CO_3 care este instabil.

Generalizînd:

H_2SO_4 + Sare = ***Sulfat*** **+ Un nou acid**

> Reacțiile acidului sulfuric cu sărurile își găsesc aplicații la obținerea acizilor: HCl, HNO_3, H_3PO_4.

Tema 6. **Acidul sulfuric prezintă o serie de proprietăți specifice.**

Dintre acestea s-au dovedit experimental capacitatea de a oxida unele elemente (*caracter oxidant*) și *aviditatea față de apă*.

Astfel, acidul sulfuric concentrat oxidează carbonul la cald, pînă în faza de dioxid de carbon.

$$2H_2SO_4 + C = CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$2H_2SO_4$	C	$CO_2\uparrow$	$2SO_2\uparrow$	$2H_2O$
Acid sulfuric	Carbon	Dioxid de carbon	Dioxid de sulf	Apă

De asemenea, acidul sulfuric concentrat extrage din compoziția diferitelor substanțe hidrogenul și oxigenul, sub formă de apă. Hîrtia, lemnul, pînza, care cuprind în compoziția lor carbon, hidrogen și oxigen, sub influența acidului sulfuric concentrat se carbonizează.

> Datorită avidității mari față de apă, acidul sulfuric se folosește la uscarea gazelor.

Acidul sulfuric și sulfații solubili (deci în general ionul sulfat SO_4^{2-}) sînt identificați cu ajutorul clorurii de bariu (reactiv caracteristic), deoarece formează sulfatul de bariu, care este un precipitat alb, insolubil în acid clorhidric.

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2HCl$$

H_2SO_4	$BaCl_2$	$BaSO_4\downarrow$	2HCl
Acid sulfuric	Clorură de bariu	Sulfat de bariu	Acid clorhidric

3.4.5. Importanța acidului sulfuric

Acidul sulfuric este cel mai important acid. Puține sînt domeniile care nu reclamă necesitatea utilizării acidului sulfuric. Industria explozibililor, petrolului, medicamentelor, coloranților sînt doar cîteva exemple în care acidul sulfuric este mereu prezent. Costul redus, alături de proprietățile sale deosebite, fac ca acidul sulfuric să fie supranumit, pe drept cuvînt, «sîngele industriei».

Exerciții și probleme recapitulative

1) Ce consecințe decurg din existența a 6 electroni pe ultimul strat din învelișul electronic al unui atom?

2) De ce seleniul Se și telurul Te sînt situate în grupa a VI-a, iar bromul Br și iodul I în grupa a VII-a?

3) De ce sulful este situat în perioada a 3-a, iar seleniul în perioada a 4-a?

4) Dați cîte trei exemple de substanțe compuse, în care sulful este divalent, tetravalent și hexavalent.

5) Comparați compoziția și caracterul chimic ale dioxidului de sulf și ale trioxidului de sulf.

6) Ce cantitate de dioxid de sulf se obține prin prăjirea a 120 tone de pirită (FeS_2)? Exprimați răspunsul în kilograme.

7) Comparați proprietățile chimice ale acidului clorhidric cu cele ale acidului sulfuric.

8) Cît hidrogen se va dezvolta în urma reacției dintre zinc și acid sulfuric, dacă se consumă 10 g soluție de acid sulfuric cu concentrație 20%?

9) Ce cantitate de soluție hidroxid de sodiu cu concentrația 15% va fi neutralizată de 9,8 g acid sulfuric?

10) Se dă schema de mai jos:

$$SO_3 + a \longrightarrow H_2SO_4$$

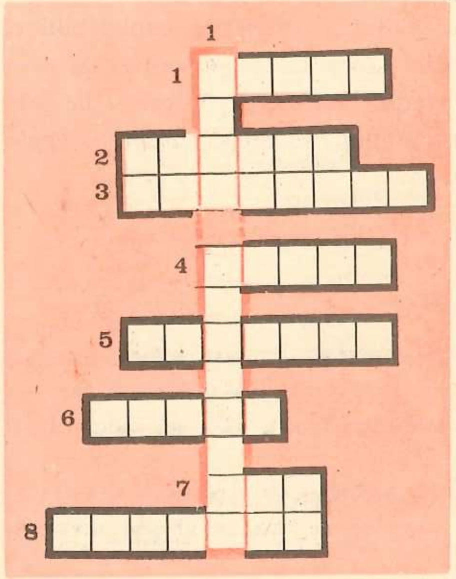
H_2SO_4	+ Mg	$= b + H_2$
H_2SO_4	+ MgO	$= b + a$
H_2SO_4	+ $Fe(OH)_3$	$= c + a$
H_2SO_4	+ $BaCl_2$	$= d + e$
H_2SO_4	$+ f$	$= b + CO_2 + a$

și se cer următoarele:

— să se determine ce substanțe corespund literelor *a, b, c, d, e* și *f*,
— să se scrie ecuațiile reacțiilor cuprinse în schemă,
— să se specifice care sînt proprietățile chimice ale acidului sulfuric cuprinse în schemă,

— să se explice aplicațiile practice ale acestor proprietăți.

11) Completați șirurile orizontale din figura 3.22, după indicațiile de mai jos:

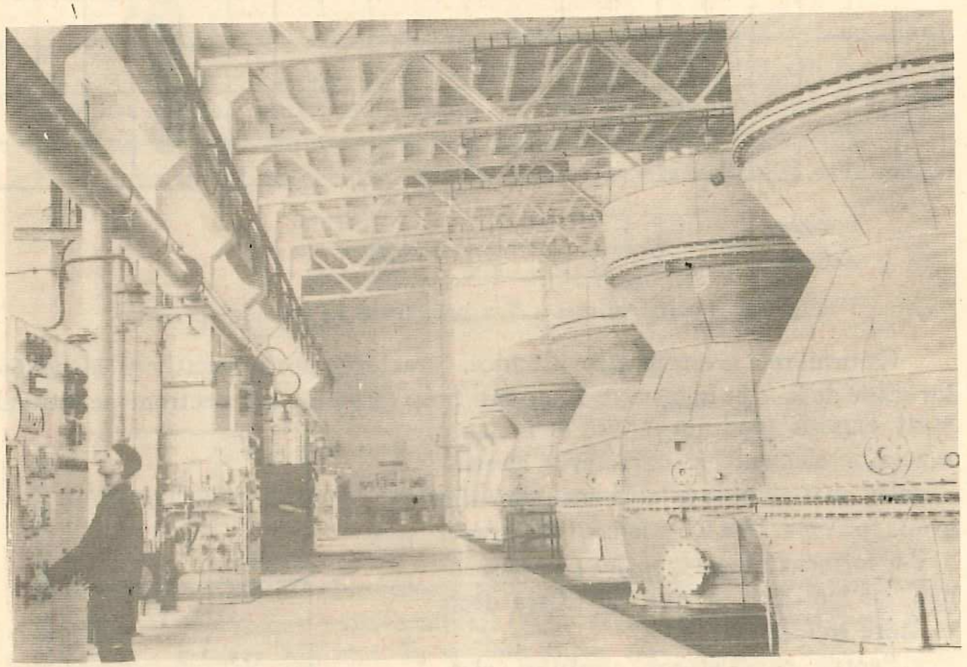


1. Gaz rar cu care se încheie perioada a 3-a.
2. Element care reacționînd cu hidrogenul formează apa.
3. Primul element din sistemul periodic.
4. Metal alcalin situat în perioada a 3-a.
5. Element din grupa a VI-a principală cu caracter electronegativ mai slab decît al sulfului și cu caracter electropozitiv mai slab decît al telurului.
6. Element cu luciu metalic, situat în grupa a VI-a principală.
7. Element care are numărul atomic mai mare cu o unitate decît telurul.
8. Element situat în aceeași perioadă cu sulful, dar care are numărul atomic cu două unități mai mic decît acesta.

Stabiliți denumirea cărui acid important rezultă în coloana verticală.

← **Fig. 3.22.** Rebus chimic

4 Noțiuni despre grupa a V-a principală a sistemului periodic al elementelor



Hala de oxidare a amoniacului de la Combinatul de Îngrășăminte cu Azot din Roznov

4.1. Caractere generale

Grupa a V-a din sistemul periodic se numește și grupa azotului, după denumirea primului element.

În această grupă sînt situate următoarele elemente: azot (nitrogen) N, fosfor P, arsen As, antimoniu (stibiu) Sb și bismut Bi.

Numărul atomic *Z* și numărul de masă *A* rotunjit al fiecărui element sînt indicate în figura 4.1, iar structura atomilor corespunzători în figura 4.2.

Din aceste reprezentări rezultă faptul că raza atomică crește de la azot la bismut și că atomii tuturor elementelor din grupa a V-a principală au pe stratul exterior 5 electroni.

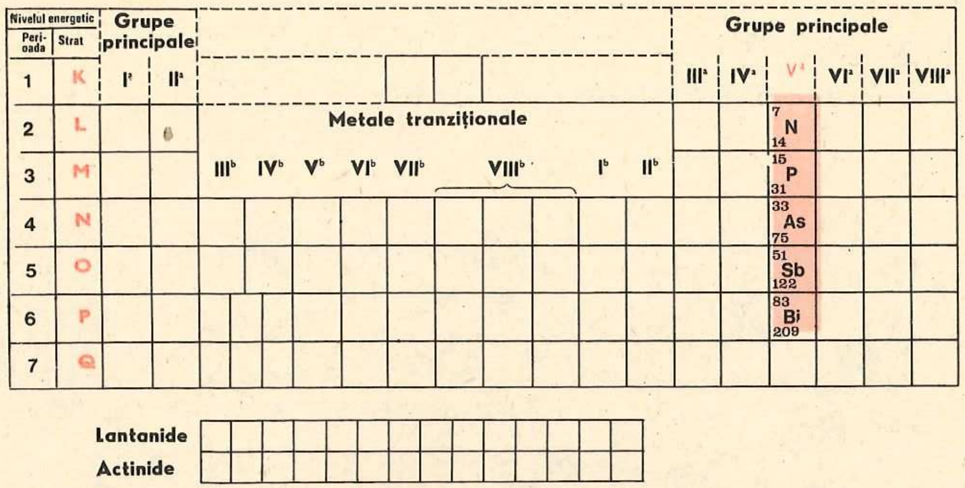


Fig. 4.1. Poziția grupei a V-a principală în sistemul periodic

Ca urmare a creșterii razei atomice, caracterul electronegativ al elementelor scade de la azot la bismut. În același timp existența a 5 electroni pe ultimul strat explică tendința redusă de ionizare a acestor elemente și caracterul electronegativ mai slab decît al elementelor din grupa a VI-a. Astfel, elementele grupei a V-a formează foarte puțini compuși ionici, iar ionii N^{3-} și As^{3-} nu există decît în stare solidă.

Pentru completarea stratului electronic exterior, atomii elementelor grupei a V-a tind să formeze legături covalente.

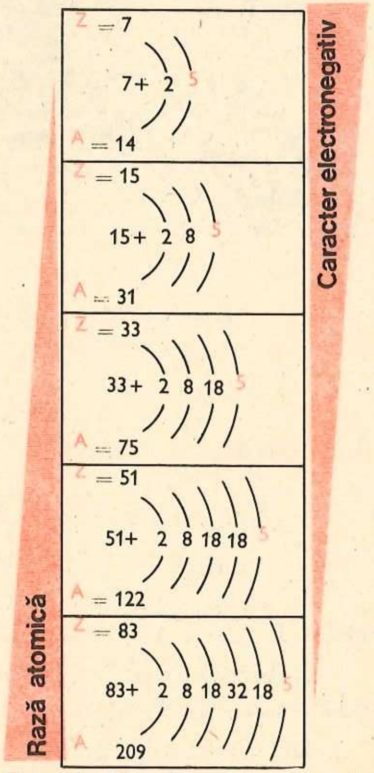


Fig. 4.2. Structura atomilor elementelor din grupa a V-a principală

De exemplu:

·N̈·	+	3H·	⟶	H :N̈: H / H
Atom de azot		3 Atomi de hidrogen		Moleculă de amoniac
·P̈·	+	3H·	⟶	H :P̈: H / H
Atom de fosfor		3 Atomi de hidrogen		Moleculă de hidrogen fosforat

Reprezentați în mod similar formarea moleculei AsH_3.

Generalizînd:

·Ë·	+	3H·	⟶	H :Ë: H / H
Atomul elementului		3 Atomi de hidrogen		Molecula compusului cu hidrogenul

Combinațiile cu hidrogenul ale elementelor grupei a VII-a au un puternic caracter acid, — cele ale elementelor grupei a VI-a au un caracter acid mai slab (de ex. soluția de H_2S) iar cele ale elementelor grupei a V-a nu mai au caracter acid. De exemplu, amoniacul NH_3 este o bază slabă.

Cu oxigenul, elementele grupei a V-a formează tri- și pentaoxizi. De exemplu:

N_2O_3 Trioxid de azot sau oxid de azot (III)	N_2O_5 Pentaoxid de azot sau oxid de azot (V)
P_2O_3 Trioxid de fosfor sau oxid de fosfor (III)	P_2O_5 Pentaoxid de fosfor sau oxid de fosfor (V)

Generalizînd cazurile exemplificate mai sus se obține

$$E_2O_3 \qquad E_2O_5$$

Caracterul chimic al oxizilor variază în funcție de caracterul electronegativ al elementelor. Astfel, oxizii azotului (N_2O_3, N_2O_5) și fosforului (P_2O_3 și P_2O_5) sînt oxizi acizi (anhidride). În schimb Bi_2O_3 este un oxid bazic.

$$N_2O_3 + H_2O = 2HNO_2 \qquad N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$$

Trioxid de azot + Apă = Acid azotos; Pentaoxid de azot + Apă = Acid azotic

$$P_2O_3 + 3H_2O = 2H_3PO_3 \qquad P_2O_5 + 3H_2O = 2H_3PO_4$$

Trioxid de fosfor + Apă = Acid fosforos; Pentaoxid de fosfor + Apă = Acid fosforic

Tăria acizilor scade de la acidul azotic HNO_3 la acidul antimonic. În grupa a V-a, ca și în celelalte grupe principale studiate (VII și VI), variază o serie de proprietăți fizice, așa cum rezultă din tabelul 4.1.

Comparați proprietățile fizice ale elementelor din grupa a V-a, folosind informațiile din tabelul 4.1.

Primul și ultimul element se diferențiază de elementele intermediare și prin alte proprietăți. Astfel, moleculele de azot și bismut sînt diatomice: N_2, Bi_2, iar ale celorlalte elemente tetraatomice: P_4, As_4, Sb_4.

Tabelul 4.1

Elementul	Starea de agregare	Culoarea	Temperatura de	
			topire	fierbere
Azot	Gaz	Incolor	—210°C	—195,8°C
Fosfor	Solid	Alb-gălbui	44,1°C	280°C
Arsen	Solid	Alb-cenuşiu	817°C	633°C
Stibiu	Solid	Alb-argintiu	630°C	1640°C
Bismut	Solid	Alb-roşiatic	271°C	1560°C

Cu excepția azotului, toate celelalte elemente situate în grupa a V-a principală pot exista în două sau mai multe modificații cu proprietăți fizice și uneori chimice diferite.

Proprietatea unor elemente de a se prezenta în mai multe forme, structuri moleculare sau cristaline diferite se numește *alotropie*. Formele sau modificațiile diferite sub care se prezintă un element se numesc *stări alotropice*.

Astfel, fosforul poate apărea sub 4 forme alotropice:

fosfor alb
fosfor roșu ⎤
fosfor violet ⎦ → forme intermediare ⟶ forme extreme
fosfor negru

Arsenul, stibiul și bismutul care, de asemenea, prezintă diferite modificații alotropice au drept formă obișnuită pe cea metalică.

Rezultă deci, că în grupa a V-a principală caracterul nemetalic scade de sus în jos, iar caracterul metalic crește în același sens.

> Care elemente cunoscute din grupele a VII-a și a VI-a nu pot atinge valența egală cu numărul grupei?

Azotul este un nemetal, bismutul un metal, iar celelalte elemente prezintă stări în care apar ambele caractere.

Toate elementele din grupă, cu excepția azotului, formează compuși în care valența maximă este 5.

Teme de control

1. Reprezentați structurile atomilor izotopilor $^{A\,=\,14}_{Z\,=\,7}\mathrm{N}$ și $^{A\,=\,15}_{Z\,=\,7}\mathrm{N}$.

2. Cum se explică că în soluție amoniacul are un caracter bazic, iar acidul fluorhidric are caracter acid?

3. Ce formule moleculare propuneți pentru trioxidul de arsen și pentru pentaoxidul de stibiu?

4. Care este proprietatea chimică comună a trioxidului de azot, pentaoxidului de azot, trioxidului de fosfor și pentaoxidului de fosfor?

4.2. Azotul (nitrogenul) N

4.2.1. Structura atomului de azot

Azotul natural se găsește sub forma unui amestec de doi izotopi:

$^{A\,=\,14}_{Z\,=\,7}\mathrm{N}$ în proporție de 99,6% și

$^{A\,=\,15}_{Z\,=\,7}\mathrm{N}$ în proporție de 0,4%.

Nucleul atomului izotopului de azot cu numărul de masă $A = 14$ cuprinde 7 protoni (7 sarcini pozitive) și 7 neutroni, iar învelișul electronic 7 electroni (7 sarcini negative) (fig. 4.3). Cei 7 electroni sînt repartizați pe primele două straturi în modul următor: stratul K 2 electroni, stratul L 5 electroni (fig. 4.3 și 4.4).

Avînd în curs de completare stratul al doilea (L), iar pe ultimul strat avînd 5 electroni, azotul va fi situat în sistemul periodic în perioada a 2-a, grupa a V-a principală.

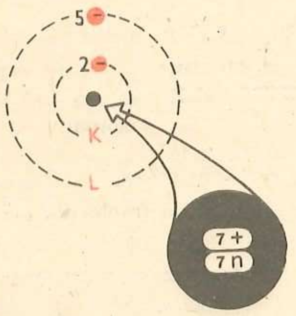


Fig. 4.3. Structura atomului de azot (Izotopul $^{14}_{7}\mathrm{N}$)

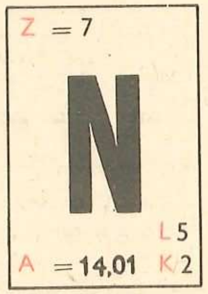


Fig. 4.4. Căsuța azotului din sistemul periodic

4.2.2. Starea naturală a azotului

Azotul se găsește răspîndit în natură atît în stare liberă în aerul atmosferic (78 % din volumul aerului), cît și sub formă combinată în substanțe neorganice (amoniac, azotați etc.) și organice (proteinele din plante și animale). De altfel, azotul este componenta nelipsită a materiei vii.

4.2.3. Proprietățile fizice ale azotului

> Cum se poate culege azotul?

Azotul este un gaz fără culoare și fără gust, fără miros și foarte puțin solubil în apă. Are densitatea mai mică decît aerul.

4.2.4. Proprietățile chimice ale azotului

Întrucît proprietățile chimice ale unui element sînt determinate de structura învelișului electronic al atomului, azotul este instabil în stare atomică: în consecință doi atomi de azot se unesc printr-o triplă covalență, formînd molecula de azot, particulă foarte stabilă (fig. 4.5).

Crearea structurii stabile de octet în jurul fiecărui atom de azot explică marea stabilitate și nereactivitatea moleculei de azot în condiții normale de temperatură și presiune. În condiții speciale, azotul reacționează însă cu hidrogenul, formînd amoniacul NH_3, și cu oxigenul, formînd oxidul de azot NO.

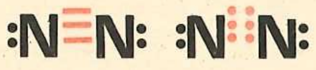


Fig. 4.5. Formula moleculară a azotului

> Reactivitatea redusă a azotului a permis utilizarea lui la umplerea becurilor și la crearea unei atmosfere inerte.

$$\underset{\text{Azot}}{N_2} + \underset{\text{Hidrogen}}{3H_2} \xrightleftharpoons[300-1000\ \text{atm}]{500°C} \underset{\text{Amoniac}}{2NH_3}$$

> Reacția își găsește aplicații la sinteza amoniacului.

> Ce tip de legătură există în molecula de amoniac?

$$\underset{\text{Azot}}{N_2} + \underset{\text{Oxigen}}{O_2} \xrightleftharpoons{3000°C-5000°C} \underset{\text{Oxid de azot}}{2NO}$$

4.3. Clasificarea combinațiilor anorganice ale azotului

Cele mai importante combinații anorganice ale azotului sînt cuprinse în clasificarea de mai jos:

Combinații anorganice ale azotului
- **cu hidrogenul** ⟶ **NH_3 amoniacul**
- **cu oxigenul**
  - **oxizii**
    - **NO monoxidul de azot**
    - **N_2O_3 trioxidul de azot**
    - **NO_2 dioxidul de azot**
    - **N_2O_5 pentaoxidul de azot**
  - **oxiacizii**
    - **HNO_2 acidul azotos**
    - **HNO_3 acidul azotic**

În combinațiile sale azotul prezintă valență variabilă, așa cum rezultă din tabelul 4.2.

Tabelul 4.2

Valența	Față de hidrogen	Față de oxigen	
	3	3	5*
Exemple de combinații	NH_3 Amoniacul	N_2O_3 Trioxidul de azot HNO_2 Acidul azotos $M^n(NO_2)_n$ Azotiți	N_2O_5 Pentaoxidul de azot HNO_3 Acidul azotic $M^n(NO_3)_n$ Azotați

Dintre combinațiile anorganice ale azotului se vor studia în continuare amoniacul și acidul azotic.

Teme de control

1. Reprezentați grafic structurile atomilor izotopilor ${}^{A=15}_{Z=7}N$ și ${}^{A=14}_{Z=7}N$. Stabiliți deosebirile și asemănările între cele două specii de atomi.

2. Ce proprietăți ale azotului puteți deduce din configurația electronică a atomului de azot?

3. Prin ce se deosebește tipul de legătură existent în molecula de clor Cl_2 și de azot N_2?

4. Ce combinații binare poate forma azotul prin unirea directă a elementelor? Specificați condițiile în care au loc sintezele.

5. Prin analogie cu formulele compușilor azotului cu hidrogenul și oxigenul, scrieți formulele compușilor arsenului cu aceleași elemente.

4.4. Amoniacul NH_3

4.4.1. Structura moleculară a amoniacului

Amoniacul este o combinație binară a azotului cu hidrogenul. Molecula de amoniac NH_3 prezintă legături covalente polare. Datorită perechii de electroni neparticipanți, la atomul de azot se poate alipi ionul de hidrogen H^+, formîndu-se ionul amoniu NH_4^+.

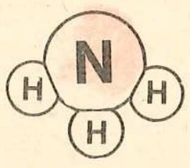


Fig. 4.6. Modelul moleculei de amoniac

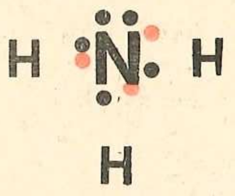


Fig. 4.7. Formula electronică a amoniacului

* În clasele superioare veți învăța că pentavalența azotului este formală.

4.4.2. Starea naturală a amoniacului

Amoniacul se găsește în natură în cantități foarte reduse fie sub formă liberă, în preajma substanțelor intrate în descompunere, fie în sol sub forma sărurilor de amoniu.

4.4.3. Prepararea amoniacului

4.4.3.1. Procedeul industrial

La noi în țară cea mai mare cantitate de amoniac se obține prin sinteză, adică unirea directă a elementelor:

$$\underset{\text{Azot}}{N_2} + \underset{\text{Hidrogen}}{3H_2} \rightleftarrows \underset{\text{Amoniac}}{2NH_3}$$

Reacția este reversibilă, are loc la temperatura de 500—525°C și la presiunea de 325 atm, în prezența catalizatorului oxid de fier, cu adaos de alte substanțe active.

În sinteza amoniacului se disting două faze tehnologice mai importante, și anume:

a. obținerea gazului de sinteză,

b. sinteza propriu-zisă a amoniacului.

a. Gazul de sinteză trebuie să cuprindă hidrogen și azot. *Hidrogenul* se obține fie pe cale electrolitică, fie prin oxidarea gazului metan, cu oxigen sau vapori de apă. *Azotul* se obține fie din aerul atmosferic, fie prin distilarea fracționată a aerului lichid, fie prin oxidarea gazului metan.

În țara noastră, la marile combinate chimice de la Făgăraș, Victoria, Tg.-Mureș, Craiova și Turnu-Măgurele gazul de sinteză se obține în reactoare speciale **R** (fig. **4.8**), prin oxidarea metanului cu abur, la 400°C, în prezența catalizatorilor de nichel.

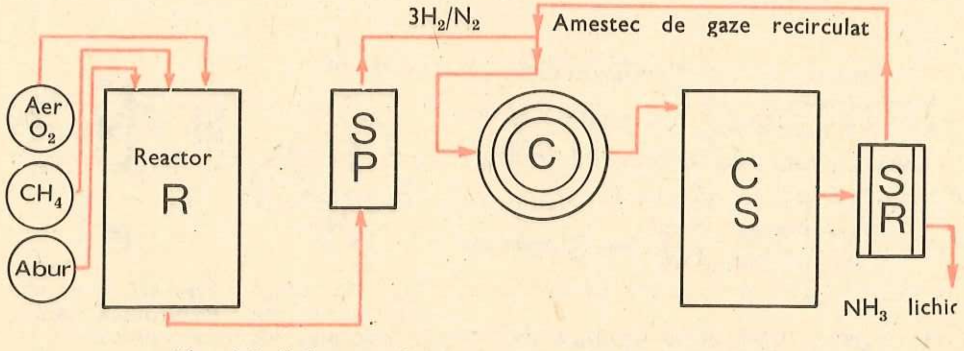


Fig. 4.8. Schema tehnologică de obținere a amoniacului

b. În cea de a doua fază tehnologică gazul de sinteză (3 volume de hidrogen la un volum azot) se introduce inițial în stația de purificare SP, apoi într-un compresor C, unde se comprimă pînă la 325—450 atmosfere. Gazul comprimat este introdus în coloana de sinteză CS (reactor catalitic). În prezența catalizatorului și a temperaturii ridicate, azotul reacționează cu hidrogenul și formează amoniacul gazos (v. pag. 78), care se lichefiază în sistemul de răcire SR. Gazele (N_2 și H_2) care nu au reacționat sînt recirculate și introduse în compresorul C (fig. 4.8).

4.4.3.2. Obținerea amoniacului în laborator

În laborator amoniacul se obține din clorură de amoniu (țipirig) NH_4Cl și baze puternice NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$.

Activitate independentă a elevilor

Într-un mojar introduceți cantități reduse de clorură de amoniu NH_4Cl (solid) și hidroxid de calciu $Ca(OH)_2$ (solid) (fig. 4.9).

Fig. 4.9. Obținerea amoniacului în laborator

A t e n ț i e! În timpul lucrului nu stați aplecați deasupra mojarului. Amoniacul dezvoltat are un miros puternic înțepător și înecăcios. Nu-l inspirați în cantitate mare.

Mojarați cu grijă și, în momentul în care simțiți un miros înțepător, aduceți deasupra mojarului o hîrtie roșie de turnesol, umezită. Ce observați?

Explicația fenomenelor. Clorura de amoniu, în reacție cu hidroxidul de calciu, degajă amoniac conform ecuației chimice de mai jos:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Amoniacul, în prezența apei de pe hîrtia de turnesol, formează hidroxidul de amoniu, care, fiind o bază, albăstrește turnesolul.

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$

4.4.4. Proprietățile fizice ale amoniacului

Din experiența precedentă se poate constata că amoniacul este un gaz incolor, cu miros înțepător

> Deoarece dizolvă grăsimile, se folosește la scoaterea petelor de pe haine.

și înecăcios. Are densitatea mai mică de aproximativ două ori, față de aer; are proprietatea de a fi bun dizolvant și este foarte solubil în apă.

Activitate independentă a elevilor

Într-un cristalizor mic puneți apă și 2—3 picături de fenolftaleină. Separat, într-o instalație ca cea din fig. 4.10, a, preparați amoniac la cald, din NH_4Cl și $Ca(OH)_2$.

Culegeți amoniacul într-o eprubetă E_2 perfect uscată și ținută cu gura în jos. Cînd eprubeta este plină cu amoniac (fapt constatat cu ajutorul hîrtiei de turnesol roșie, ținută la gura eprubetei), astupați eprubeta cu degetul și apoi introduceți-o repede în cristalizorul cu apă și fenolftaleină. Îndepărtați degetul de la gura eprubetei E_2 (fig. 4.10, b).

Ce observați?

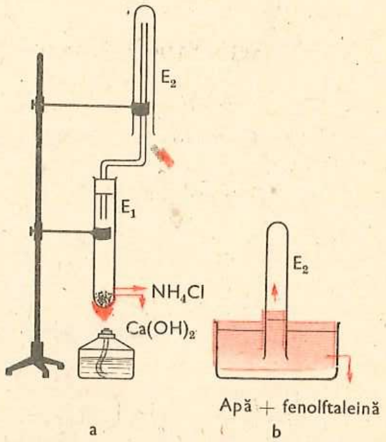


Fig. 4.10. Instalație de laborator pentru obținerea amoniacului și cercetarea solubilității amoniacului în apă

De ce se culege amoniacul gazos în vase cu gura în jos?

A t e n ț i e! Dacă eprubeta nu este complet umplută cu amoniac, experiența nu reușește. Deci umpleți bine eprubeta cu amoniac.

Explicația fenomenului și concluzii. Amoniacul din eprubeta E_2 se dizolvă imediat în apă și se înroșește fenolftaleina. Datorită depresiunii create, apa dezlocuiește gazul dizolvat și se ridică în eprubetă.

La 0°C un volum de apă dizolvă 1 176 volume de amoniac.

Teme de control

1. Comparați structura și tipul de legătură a moleculelor de amoniac NH_3 cu cele ale hidrogenului sulfurat H_2S și ale acidului clorhidric HCl.

2. Cum s-ar putea obține teoretic amoniac NH_3, avînd la dispoziție hidroxid de potasiu solid, soluție concentrată de amoniac și soluție concentrată de acid clorhidric, știind că sînteți obligați să utilizați toate substanțele date.

3. Cum se explică caracterul slab bazic al soluției de amoniac în comparație cu caracterul slab acid al soluției de hidrogen sulfurat?

4.4.5. Proprietățile chimice ale amoniacului

Din lecțiile anterioare s-a constatat că amoniacul are caracter bazic atît în stare gazoasă, cît și sub formă de soluție NH_4OH (vezi reacția $NH_3 + H_2O$).

Ca orice bază, amoniacul reacționează cu acizii.

Activitate independentă a elevilor

a. Înmuiați în sticluțele cu soluția de acid clorhidric și amoniac cîte o baghetă de sticlă. Scoateți apoi cele două baghete și apropiați-le, fără să le atingeți, ca în figura 4.11.

Ce se observă?

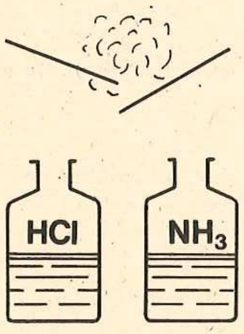


Fig. 4.11. Obținerea clorurii de amoniu

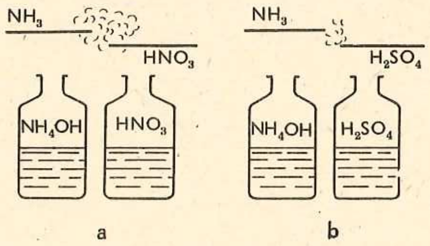


Fig. 4.12. Reacții chimice ale amoniacului cu acizii

b. Utilizînd soluții de amoniac și acid azotic, repetați experiența de la punctul a folosind alte două baghete de sticlă curate (fig. 4.12. a). Ce observați? Comparați cantitatea și aspectul produșilor obținuți în urma experiențelor a si b.

c. Luați alte două baghete de sticlă curate și uscate și repetați experiențele precedente (punctele a și b), utilizînd însă soluții de amoniac și acid sulfuric.

Ce compus se formează și care este aspectul acestuia?

A t e n ț i e! Acidul sulfuric, nefiind volatil, nu reacționează, în acest caz, la fel de vizibil ca acidul clorhidric. Menținînd însă baghetele apropiate, pe direcții orizontale, paralele, ca în figura 4.12, b, se poate observa, în timp, reacția amoniacului cu acidul sulfuric.

Explicația fenomenelor și concluzii. Amoniacul gazos (NH_3) și soluția de amoniac (hidroxidul de amoniu NH_4OH) reacționează cu acizii, formînd sărurile de amoniu. Astfel, amoniacul gazos umed reacționînd cu acidul clorhidric a format clorura de amoniu, substanță solidă, albă (fum alb).

$$\underset{\text{Amoniac}}{NH_3} + \underset{\text{Acid clorhidric}}{HCl} = \underset{\text{Clorură de amoniu}}{NH_4Cl}$$

Din ce tip de reacție chimică face parte reacția dintre NH_3 și H_2SO_4?

Amoniacul în reacție cu acidul azotic și sulfuric a format azotatul de amoniu și respectiv, sulfatul de amoniu:

$2NH_3$	+	H_2SO_4	=	$(NH_4)_2SO_4$
Amoniac		Acid sulfuric		Sulfat de amoniu
NH_3	+	HNO_3	=	NH_4NO_3
Amoniac		Acid azotic		Azotat de amoniu

Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc între NH_4OH și acizii: HNO_3 și H_2SO_4.

Ionul de amoniu NH_4^+ se comportă ca un ion metalic monovalent, dar nu a putut fi izolat în stare neutră.

Reacțiile amoniacului cu acizii își găsesc aplicații în fabricarea sărurilor de amoniu și a îngrășămintelor chimice.

Prin încălzire la 300—500°C, în prezența catalizatorului de platină, amoniacul se oxidează, formînd monoxid de azot și apă.

$4NH_3$	+	$5O_2$	=	$4NO$	+	$6H_2O$
Amoniac		Oxigen		Monoxid de azot		Apă

Reacția are o deosebită importanță pentru obținerea acidului azotic.

4.5. Sărurile de amoniu

Sărurile de amoniu sînt substanțe compuse în a căror compoziție intră ionul amoniu NH_4^+ alături de radicalul unui acid. De exemplu:

NH_4Cl — clorură de amoniu (țipirig)
$(NH_4)_2SO_4$ — sulfat de amoniu
NH_4NO_3 — azotat de amoniu
$(NH_4)_2CO_3$ — carbonat de amoniu

Azotatul, sulfatul și clorura de amoniu se utilizează ca îngrășăminte chimice.

4.5.1. Metodele de obținere a sărurilor de amoniu

Așa cum s-a demonstrat experimental, sărurile de amoniu pot rezulta în urma reacțiilor amoniacului NH_3 sau a hidroxidului de amoniu, NH_4OH cu diferiți acizi (v. paragraful 4.4.5).

4.5.2. Proprietățile fizice ale sărurilor de amoniu

Sărurile de amoniu sînt solide, cristalizate, incolore și solubile în apă.

4.5.3. Proprietățile chimice ale sărurilor de amoniu

Prin încălzire, sărurile de amoniu se descompun.

Activitate independentă a elevilor

Montați, ca în figura 4.13, a, un tub de sticlă, în interiorul căruia se găsește un «dop» de clorură de amoniu.

a. Încălziți clorura de amoniu din tub și încercați cu hîrtie de turnesol umezită natura gazelor evacuate prin capetele tubului. Ce observați? Confruntați rezultatele obținute cu informațiile cuprinse în figura 4.13, b.

b. Încălziți carbonat de amoniu solid $(NH_4)_2CO_3$ într-o eprubetă (fig. 4.14 a). Ce miros simțiți?

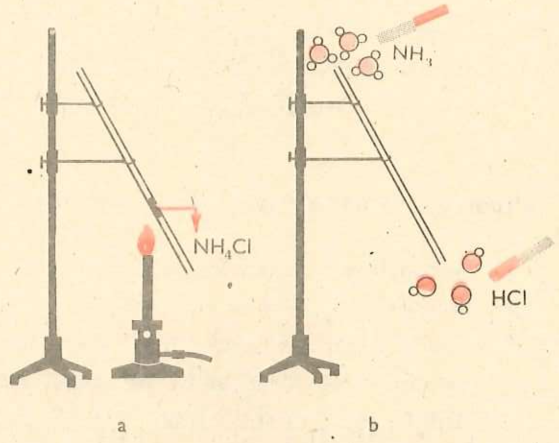


Fig. 4.13. Instalație pentru demonstrarea descompunerii termice a clorurii de amoniu

Explicația fenomenelor și concluzii. Sărurile de amoniu se descompun prin încălzire. Astfel:

$$\underset{\text{Clorură de amoniu}}{NH_4Cl} \xrightarrow{t°C} \underset{\text{Amoniac}}{NH_{3(g)}} + \underset{\text{Acid clorhidric}}{HCl_{(g)}}$$

Amoniacul, avînd densitatea mai mică decît aerul, se va dezvolta pe la partea superioară a tubului și va albăstri hîrtia de turnesol. Acidul clorhidric, avînd densitatea mai mare decît aerul, se va elimina pe la partea inferioară a tubului și va înroși hîrtia de turnesol.

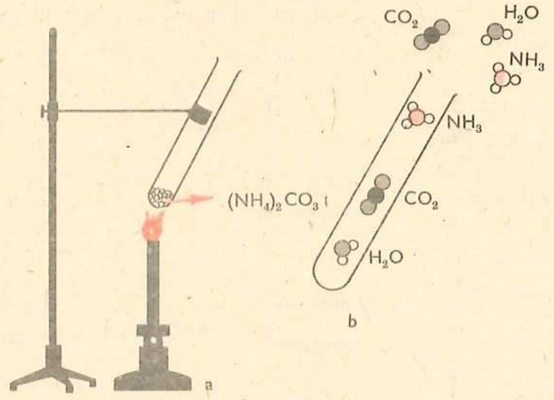


Fig. 4.14. Descompunerea termică a carbonatului de amoniu

Carbonatul de amoniu, prin încălzire, se descompune numai în produși gazoși.

De aceea, după încălzire, în eprubetă nu mai rămîne substanță solidă (fig. 4.14, b).

Descompunerea clorurii de amoniu (țipirigului) și-a găsit aplicații la lipirea cu cositor și cositoritul vaselor de aramă. Acidul clorhidric rezultat reacționează cu oxizii de pe suprafața metalului, iar pe suprafața curată se aplică stratul de cositor.

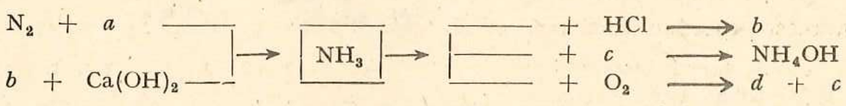
Carbonatul de amoniu, cunoscut și sub numele de praf de copt, este folosit în patiserie, deoarece prin încălzire degajă numai produse gazoase care lasă mediul părăsit poros.

$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t°C} 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O_{(v)}\uparrow$$

Carbonat de amoniu — Amoniac — Dioxid de carbon — Apă

Probleme recapitulative

Metodele de obținere și cele mai importante proprietăți chimice ale amoniacului sînt cuprinse în schema de mai jos:



Folosind această schemă, răspundeți la următoarele întrebări:

1) Din ce substanțe chimice se poate obține amoniacul?

2) Ce substanțe chimice corespund literelor *a*, *b*, *c* și *d*?

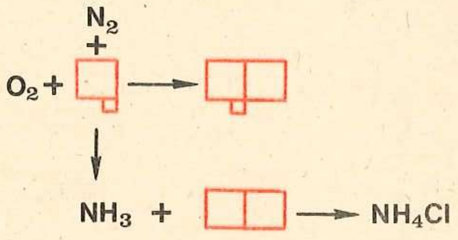


Fig. 4.15. Rebus chimic

3) Care sînt ecuațiile reacțiilor chimice cuprinse în schemă?

4) Ce metodă propuneți pentru a obține clorură de amoniu pornind de la azot molecular?

5) Cum se poate obține, teoretic, monoxid de azot NO pornind de la clorură de amoniu?

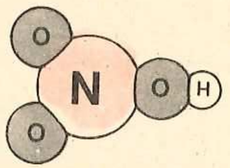
6) Ce cantitate de amoniac se obține din 5,35 g clorură de amoniu NH_4Cl?

7) Ce tip de legătură prezintă moleculele de: azot, acid clorhidric și amoniac?

8) Care reacții cuprinse în schemă corespund unei metode de obținere a sărurilor de amoniu?

9) Completați careurile libere cu formulele substanțelor chimice corespunzătoare schemei din figura 4.15.

4.6. Acidul azotic HNO_3



← **Fig. 4.16.** Modelul moleculei de acid azotic

4.6.1. Starea naturală a acidului azotic

Sub formă liberă acidul azotic se găsește în cantități foarte mici în atmosferă și în apa de ploaie.

Se găsește însă în cantități mai mari în sol sub formă de săruri (azotați). Cei mai importanți azotați răspîndiți în natură sînt: azotatul de sodiu $NaNO_3$ (salpetru de Chile), și azotatul de potasiu KNO_3 (salpetru de India).

4.6.2. Prepararea acidului azotic

4.6.2.1. Procedeul industrial

În industrie acidul azotic se obține prin *oxidarea catalitică a amoniacului.* **În acest procedeu se disting două etape mai importante, și anume:**

a. *oxidarea amoniacului* **în prezența catalizatorului de platină-rodiu,**

b. *absorbția oxizilor* **de azot și transformarea lor în acid azotic.**

a. Oxidarea amoniacului se realizează într-o sobă de ardere S.A. (fig. 4.17).

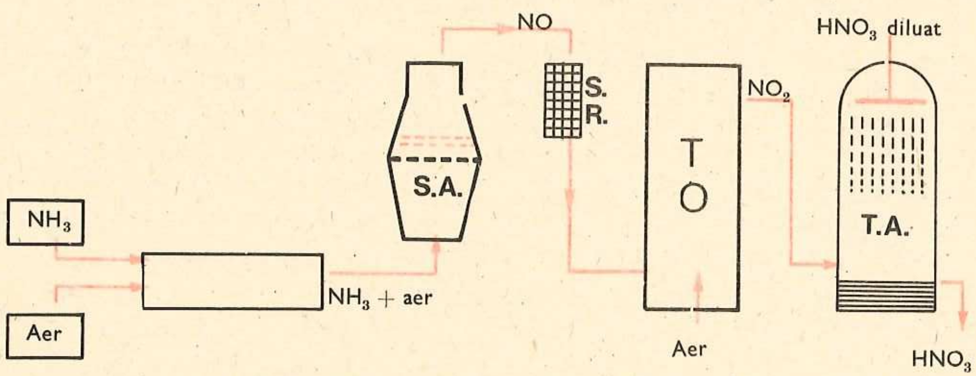


Fig. 4.17. Obținerea industrială a acidului azotic

Pe la baza acesteia se introduc amoniac și aer care, trecînd peste catalizatorul puternic încălzit, reacționează și formează ca produs principal monoxid de azot:

$$4NH_3 + 5O_2 = 4NO\uparrow + 6H_2O$$

Amoniac — Oxigen — Monoxid de azot — Apă

b. Monoxidul de azot se răcește repede în sistemul de răcire S.R., întrucît la temperaturi superioare se descompune. Apoi este introdus în turnul de oxidare T.O. unde se transformă în dioxid de azot.

$$2NO + O_2 = 2NO_2$$

Monoxid de azot; Oxigen; Dioxid de azot

Dioxidul de azot rezultat este introdus în turnul de absorbție T.A. unde întîlnește, în contracurent, o soluție diluată de acid azotic.

În turn au loc reacții complexe care, schematic, pot fi rezumate astfel:

$$4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$$

Procedeul descris mai sus este folosit și la noi în țară în marile combinate chimice de la Făgăraș, Roznov, Tg.-Mureș, Craiova și Victoria.

4.6.2.2. Obținerea acidului azotic în laborator

Ce alți acizi se pot obține prin aceeași metodă generală?

În laborator se folosește metoda generală de obținere a unui acid: tratarea unei sări (azotat) cu un acid puternic.

Demonstrație experimentală

Într-o retortă se încălzește, *la flacără mică*, un amestec de azotat de sodiu $NaNO_3$ și acid sulfuric H_2SO_4. În urma reacției:

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

Azotat de sodiu; Acid sulfuric; Sulfat de sodiu; Acid azotic

se obține acidul azotic, care se colectează într-un balon răcit cu ajutorul unui curent continuu de apă (fig. 4.18).

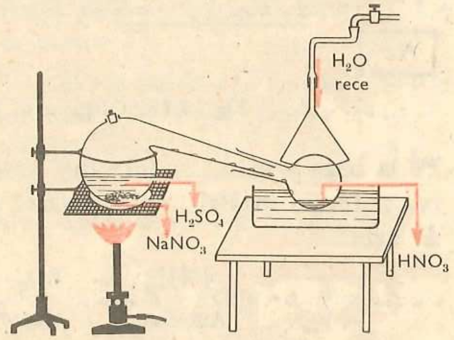


Fig. 4.18. Obținerea acidului azotic în laborator

Atenție! Amestecul din retortă nu se încălzește puternic întrucît acidul azotic format se descompune la temperaturi mai ridicate și formează dioxid de azot sau hipoazotidă (un gaz toxic, brun-roșcat).

$$4HNO_3 = 4NO_2\uparrow + 2H_2O + O_2\uparrow$$

Acid azotic; Dioxid de azot; Apă; Oxigen

4.6.3. Proprietățile fizice ale acidului azotic

Acidul azotic pur este un lichid incolor, cu miros înțepător, cu densitatea mai mare decît apa și solubil în apă. Acidul azotic de concentrație 96—98% se numește acid azotic fumans și fumegă în aer (fig. 4.19).

Comparați proprietățile fizice ale acidului sulfuric cu cele ale acidului azotic.

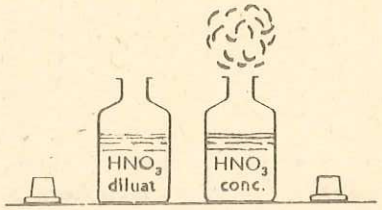


Fig. 4.19. Fumegarea acidului azotic concentrat în aer

Teme de control

1. Care este compoziția calitativă și cantitativă a acidului azotic?
2. Ce produși rezultă în urma tratării azotatului de potasiu cu soluție de acid sulfuric?
3. De ce acidul azotic fumegă în aer?

4.6.4. Proprietățile chimice ale acidului azotic

Acidul azotic este un oxiacid, deoarece cuprinde în compoziția sa hidrogen, azot și oxigen. Ca toți ceilalți acizi studiați, prezintă proprietățile generale ale acizilor (reacționează cu metalele, oxizii metalici, bazele și sărurile) și proprietăți caracteristice.

Atenție! Mînuiți cu deosebită grijă acidul azotic, întrucît produce arsuri grave.

Unele dintre proprietățile chimice ale acidului azotic vor fi observate experimental.

Activitate independentă a elevilor

Tema 1: Acțiunea acidului azotic asupra indicatorilor

Sarcini de lucru. Turnați acid azotic diluat în două eprubete. Introduceți într-una 2–3 picături soluție de turnesol și în cealaltă 2–3 picături de soluție de fenolftaleină (fig. 4.20). Ce observați?

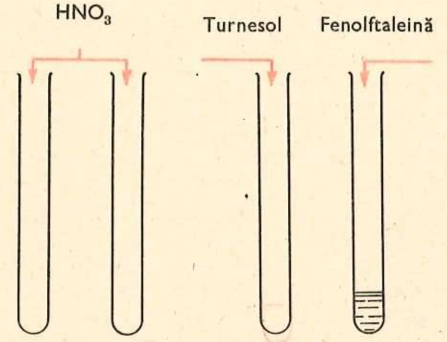


Fig. 4.20. Acțiunea acidului azotic asupra indicatorilor

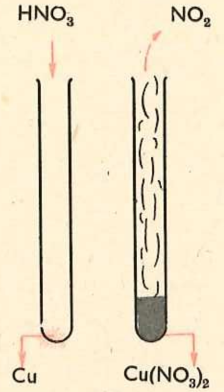


Fig. 4.21. Acțiunea acidului azotic asupra cuprului

Tema 2: Acțiunea acidului azotic asupra metalelor

Într-o eprubetă tratați cupru metalic cu o cantitate mică de acid azotic (fig. 4.21).

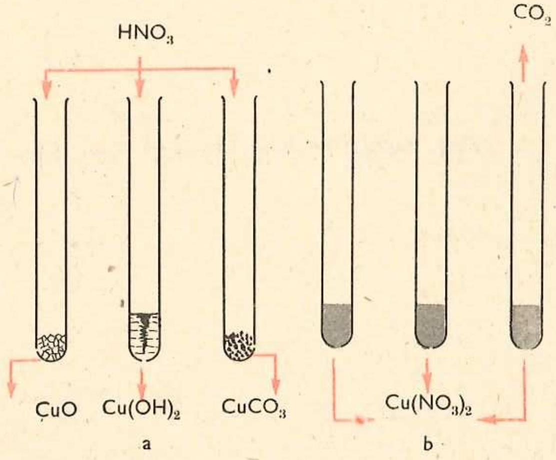


Fig. 4.22. Acțiunea acidului azotic asupra oxizilor metalelor, hidroxizilor și sărurilor

Atenție! Dacă se dezvoltă o cantitate prea mare de gaz brun-roșcat, se adaugă multă apă pentru a întrerupe reacția. Nu inspirați gazul, întrucît este foarte toxic.

Tema 3: Acțiunea acidului azotic asupra oxizilor metalici, bazelor și sărurilor

Sarcini de lucru. Tratați în trei eprubete diferite oxid de cupru CuO, hidroxid de cupru $Cu(OH)_2$ (proaspăt preparat din $CuSO_4$ și NaOH) și carbonat de cupru $CuCO_3$ cu acid azotic (fig. 4.22, a).

Ce observați? Ce aspect au soluțiile obținute? (v. fig. 4.22, b)

Demonstrații experimentale

Acțiunea oxidantă a acidului azotic

Atenție! Nu inspirați gazele care se dezvoltă în timpul experiențelor.

a) În două eprubete se iau cîte 3–4 ml acid azotic, HNO_3, concentrat. În una din ele se introduce un «dop» afînat din fire de lînă, pînă la mijlocul eprubetei (fig. 4.23). Se încălzește, cu grijă, fiecare dintre cele două eprubete (întîi cea care conține numai acid azotic și apoi cea în care se găsește și lîna). Ce observați?

b) Într-o capsulă se încălzește cărbune (mangal) și, cu o pipetă, se toarnă acid azotic concentrat (fig. 4.24).

Ce procese chimice au loc?

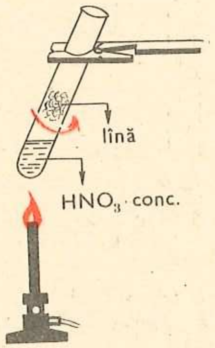


Fig. 4.23. Acțiunea oxidantă a acidului azotic

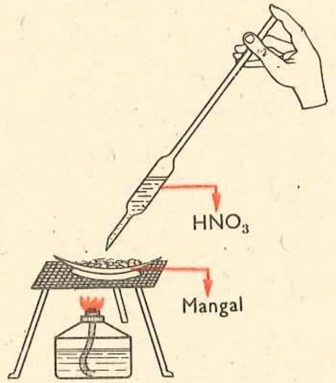


Fig. 4.24. Acțiunea acidului azotic asupra mangalului

Explicația fenomenelor și concluzii. *Tema 1.* **Acidul azotic înroșește turnesolul și nu colorează fenolftaleina.**

Tema 2. **Metalele cu un slab caracter electropozitiv reacționează cu acidul azotic în două etape, și anume:**

— în prima etapă formează oxidul metalului;

— în etapa a doua, acesta reacționează cu excesul de acid azotic, formîndu-se azotatul corespunzător.

De exemplu, reacția acidului azotic cu cuprul a avut loc conform ecuațiilor reacțiilor indicate mai jos:

Etapa I $2HNO_3 + 3Cu = 3CuO + 2NO\uparrow + H_2O$

(Acid azotic + Cupru = Oxid de cupru + Monoxid de azot + Apă)

Etapa a II-a $2HNO_3 + CuO = Cu(NO_3)_2 + H_2O$

(Acid azotic + Oxid de cupru = Azotat de cupru + Apă)

Totodată, experimental se remarcă faptul că monoxidul de azot se oxidează și rezultă dioxidul de azot, gaz toxic, de culoare brun-roșcată.

Soluția de azotat de cupru, rezultată în final, are culoarea albastră.

Generalizînd, se poate scrie:

HNO_3 + Metal ⟶ Oxidul metalului + NO↑ + H_2O
HNO_3 + Oxidul metalului ⟶ Azotatul metalului + H_2O

$2HNO_3$ + Metal ⟶ Azotat + NO↑ + $2H_2O$

Tema 3. **Acidul azotic reacționează cu oxidul de cupru (substanță solidă neagră), cu hidroxidul de cupru (precipitat albastru gelatinos) și cu carbonatul de cupru (substanță solidă de culoare verde), formînd, de fiecare dată, azotatul de cupru (substanță albastră solubilă în apă).**

Întrucît ecuația reacției cu oxidul de cupru a fost scrisă mai înainte, în continuare se vor indica doar ecuațiile ultimelor două procese chimice:

$$2HNO_3 + Cu(OH)_2 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Acid azotic — Hidroxid de cupru — Azotat de cupru — Apă

Cu carbonații, acidul azotic dă o reacție cu efervescență, datorită descompunerii acidului carbonic în dioxid de carbon și apă.

$$2HNO_3 + CuCO_3 = Cu(NO_3)_2 + H_2CO_3$$

Acid azotic — Carbonat de cupru — Azotat de cupru

H_2CO_3 ⟶ CO_2↑ (Dioxid de carbon) + H_2O (Apă)

Generalizînd, se poate scrie:

HNO_3 +
- **Oxid metalic ⟶ Azotat + H_2O**
- **Bază ⟶ Azotat + H_2O**
- **Carbonat ⟶ Azotat + CO_2 + H_2O**

Ce produși s-ar obține prin tratarea hidroxidului de calciu și carbonatului de calciu cu acid azotic?

Reacțiile acidului azotic cu metalele, oxizii metalici, bazele și sărurile își găsesc aplicații la obținerea azotaților și a îngrășămintelor chimice.

Acțiunea oxidantă a acidului azotic. Prin încălzire acidul azotic se descompune (v. pag. 89) și, pe lîngă dioxid de azot (hipoazotidă), pune în libertate oxigen. Acesta poate oxida diferite substanțe. De exemplu, mangalul și lîna sub influența HNO_3 se aprind și ard.

$$4HNO_3 + 3C = 3CO_2\uparrow + 4NO\uparrow + 2H_2O$$

Deci, acidul azotic are caracter oxidant.

Caracterul oxidant al acidului azotic este cu atît mai pronunțat cu cît temperatura la care este încălzit este mai mare.

Alte utilizări
Acidul azotic este folosit la fabricarea mătăsii artificiale, a explozibililor (dinamită, trotil), a unor acizi (H_2SO_4) și ca oxidant.

Teme de control

1. Comparați acțiunea acizilor: clorhidric, sulfuric și azotic asupra indicatorilor (turnesol și fenolftaleină). Cum vă explicați fenomenul?

2. Ce deosebiri remarcați în comportarea cuprului față de acid sulfuric și acid azotic?

3. Cum puteți obține prin trei reacții diferite azotat de magneziu?

4. În două eprubete diferite aveți soluții incolore. Se știe că într-o eprubetă se găsește soluție diluată de H_2SO_4, iar în cealaltă, soluție diluată de acid azotic. Cum puteți determina experimental în ce eprubetă se găsește soluția de acid azotic?

Circuitul azotului în natură

Lectură

Azotul se găsește într-un continuu circuit în natură. El este unul din elementele absolut necesare creșterii și dezvoltării plantelor și animalelor. Ca și oxigenul, este un element indispensabil vieții pe pămînt. Plantele asimilează azotul din pămînt sub formă de săruri de amoniu și azotați, apoi îl transformă în combinații organice complexe numite proteine. Animalele și oamenii nu pot asimila azotul nici liber, nici sub formă de compuși anorganici, ci numai sub forma proteinelor din plante.

În corpul animalelor proteinele sînt transformate, în urma unor procese complicate, în alte substanțe noi. O parte din azot este apoi eliminat prin urină și astfel ajunge din nou în pămînt, unde este supus altor transformări.

După moarte, plantele și animalele putrezesc. În aceste procese de putrezire azotul din proteine se transformă în săruri de amoniu și amoniac.

În continuare sărurile de amoniu trec, prin oxidare, în săruri oxigenate ale acizilor azotos HNO_2 *și azotic* HNO_3, *numite azotiți și respectiv azotați. Așa*

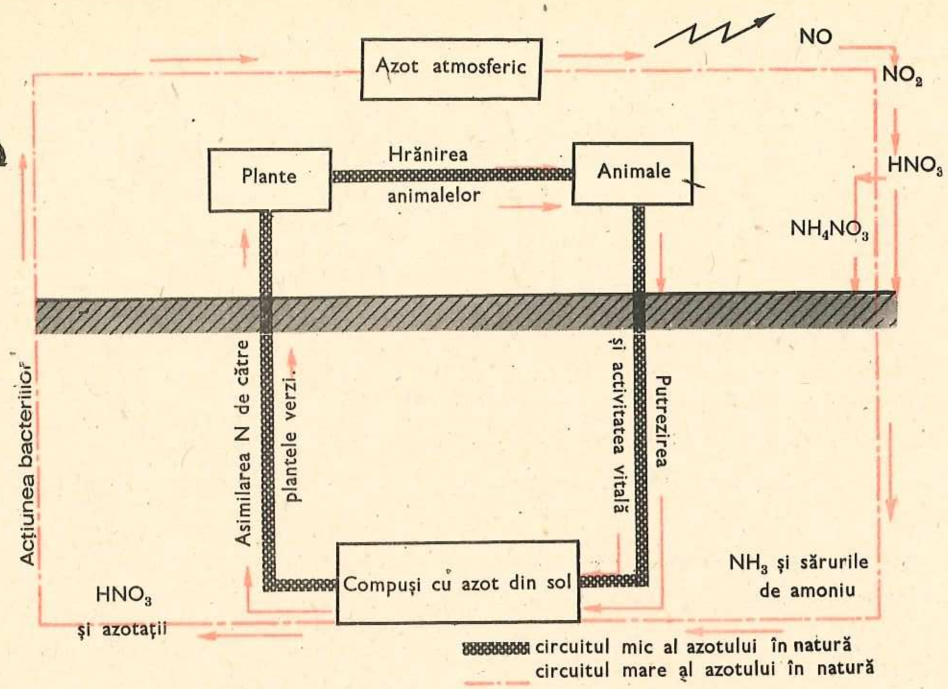


Fig. 4.25. Circuitul azotului în natură

se explică de ce în sol se acumulează în timp cantități mari de săruri de amoniu și azotați, care sînt apoi din nou preluate de plante.

Această trecere a azotului din sol în ființe vii superioare (plante și animale) și apoi revenirea lui în sol formează circuitul mic al azotului în natură (fig. 4.25).

Azotații din sol, sub influența unor bacterii, pot suferi procese biochimice complicate, conducînd pînă la formarea azotului molecular care se degajă în atmosferă. Această cantitate de azot ar fi însă complet pierdută pentru animale și plante, dacă o parte din azotul atmosferic nu s-ar întoarce din nou în sol. Sub influența descărcărilor electrice, în atmosferă se formează mici cantități de oxid de azot NO. *Prin oxidare oxidul de azot trece în dioxid de azot* NO_2 *(ecuația reacției la pag. 88) care, combinîndu-se cu apa, formează acidul azotic* HNO_3. *Cu amoniacul* NH_3 *din atmosferă, acidul azotic formează azotatul de amoniu* NH_4NO_3. *Toți acești compuși ai azotului pătrund, odată cu apa de ploaie, în sol, unde sub formă de azotiți și azotați sînt în cea mai mare parte preluați de plante, iar restul este supus transformărilor care conduc la formarea azotului molecular. Astfel se închide circuitul mare al azotului (fig. 4.25).*

4.7. Fosforul P

4.7.1. Structura atomului de fosfor

Fosforul este un element format din atomi de o singură specie stabilă și anume: $\frac{A=31}{Z=15}$ P. Nucleul atomului de fosfor cuprinde deci 15 protoni (15 sarcini pozitive) și 16 neutroni, iar în învelișul electronic 15 electroni (15 sarcini negative), vezi figura 4.26.

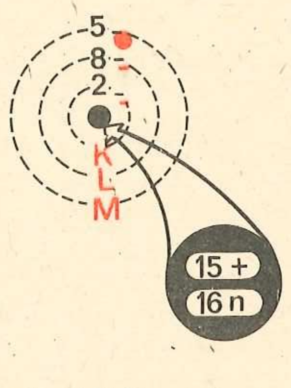


Fig. 4.26 Structura atomului de fosfor (Izotopul $^{31}_{15}$P)

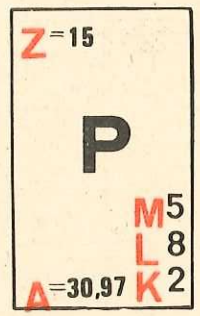


Fig. 4.27 Căsuța fosforului din sistemul periodic.

Cei 15 electroni sînt repartizați pe primele trei straturi în modul următor: stratul K — 2 electroni
stratul L — 8 electroni
stratul M — 5 electroni (figura 4.27).

Avînd în curs de completare stratul al treilea (M), iar pe ultimul strat avînd 5 electroni, fosforul este situat în sistemul periodic al elementelor în perioada a 3-a, grupa a V-a principală.

4.7.2. Starea naturală a fosforului

Fosforul nu se găsește liber; se cunosc însă mulți compuși, care după natura lor se împart în două grupe:

— compuși anorganici: apatite și fosforite (săruri cu structură mai complexă care cuprind ioni PO_4^{3-});

— compuși organici din gălbenușul de ou, cazeina din lapte, fosfatidele (derivați ai grăsimilor) etc.

4.7.4. Proprietățile fizice ale fosforului

Fosforul prezintă patru stări alotropice (vezi pag. 76) dintre care cele mai importante sînt fosforul alb și fosforul roșu.

Proprietățile celor două stări alotropice ale fosforului sînt prezentate comparativ în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3

Nr. crt.	Elementele de comparație	Fosfor alb	Fosfor roșu
1.	Stare de agregare	Solid, cristalizat (se păstrează sub apă)	Solid (pulbere)
2.	Culoare	Alb-gălbui	Roșu-violet
3.	Miros	La temperatura camerei formează vapori cu miros de usturoi	Inodor
4.	Solubilitate	Insolubil în apă, dar solubil în sulfura de carbon, CS_2	Insolubil atît în apă cît și în sulfura de carbon
5.	Duritate	Mică, consistența cearei, se taie cu cuțitul (sub apă)	Pulbere
6.	Densitate	$\rho = 1{,}82\ g/cm^3$	$\rho = 2{,}2\ g/cm^3$
7.	Temperatură de topire	La 44°C se topește și se transformă într-un lichid incolor	La 589,5°C se topește și se transformă într-un lichid incolor*

Fosforul alb se poate transforma în fosfor roșu prin încălzire în absența aerului la 260°—300°C. De asemenea, fosforul roșu se poate transforma în fosfor alb prin încălzire la temperaturi ridicate (550°—600°C). Transformările reciproce ale celor două stări alotropice ale fosforului și o serie de proprietăți fizice ale acestora se pot demonstra experimental.

Demonstrații experimentale

Atenție! Fiți foarte prudenți în mînuirea fosforului alb! Fosforul alb este o substanță foarte toxică și inflamabilă. Doza

* Din această proprietate rezultă faptul că stările alotropice ale fosforului nu se păstrează decît în stare solidă.

mortală este de 0,1 g. Antidotul în cazul otrăvirilor sau arsurilor cu fosfor este sulfatul de cupru, $CuSO_4$ (soluție). Întrucît fosforul alb se aprinde în aer se păstrează sub apă.

Fosforul alb nu se atinge cu mîna. El produce arsuri foarte grave și greu de vindecat.

1) Cu un cleşte de fier se extrage din borcanul cu apă o bucată de fosfor alb și se introduce repede într-un cristalizor cu apă rece. Cu un cuțit se taie, ***sub apă***, o bucată mică de fosfor (cît un bob de mazăre), care apoi se introduce într-o eprubetă. Se astupă eprubeta cu un dop de vată D și se încălzește cu grijă în preajma flăcării unei spirtiere (la 10 cm de flacără) (vezi fig. 4.28). Fosforul se topește, apoi se aprinde și după ce oxigenul din eprubetă s-a consumat, fosforul se stinge, iar pe pereții eprubetei se depune un strat subțire de fosfor roșu. Deci, fosforul alb s-a transformat în fosfor roșu.

2) La mijlocul unui tub de sticlă T cu diametrul de 2—3 cm, se introduce pulbere de fosfor roșu și se astupă capetele tubului cu două dopuri de vată D (vezi figura 4.29). Se încălzește cu grijă, în flacără,

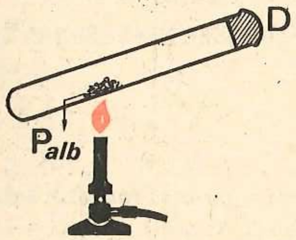


Fig. 4.28. Transformarea fosforului alb în fosfor roșu

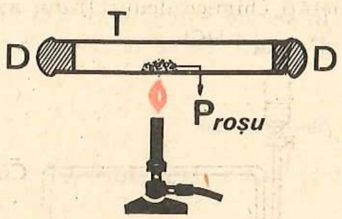


Fig. 4.29. Transformarea fosforului roșu în fosfor alb

porțiunea tubului în care se găsește fosforul roșu. Dacă demonstrația se face în întuneric se remarcă o fosforescență (lumină verzuie) a pereților mai reci ai tubului — porțiuni pe care s-a depus fosforul alb. Astfel, fosforul roșu s-a transformat în fosfor alb.

Atenție! Stingeți orice flacără. În experiența următoare se va folosi sulfura de carbon care este o substanță inflamabilă și volatilă. Păstrați sticluța cu sulfură de carbon și lucrați cu această substanță departe de orice sursă de încălzire.

După terminarea experiențelor aruncați soluțiile rămase în chiuvetă sub un curent continuu și îndelungat de apă rece.

3) În două eprubete E_1 şi E_2 introduceţi 2—3 ml sulfură de carbon (fig. 4.30). Cu o pensetă introduceţi în prima eprubetă o bucată mică de fosfor alb (mărimea unui bob de griu) şi agitaţi eprubeta.

Ce se observă? (Confruntaţi cu figura 4.30.)

După ce tot fosforul s-a dizolvat, îmbibaţi o hîrtie de filtru cu soluţia din eprubetă, prindeţi hîrtia de filtru cu un cleşte şi agitaţi-o în aer. Ce fenomen are loc (vezi fig. 4.31)?

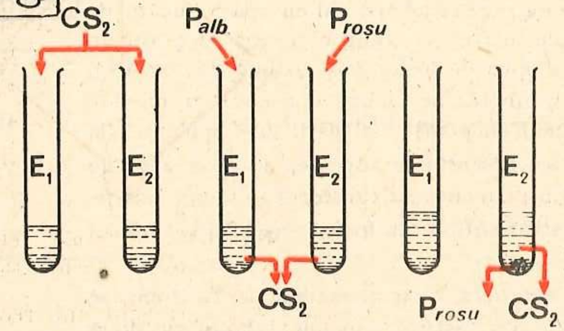


Fig. 4.30
Dizolvarea fosforului alb în sulfură de carbon

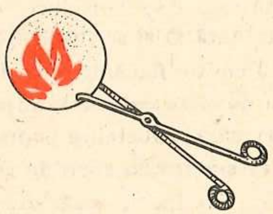
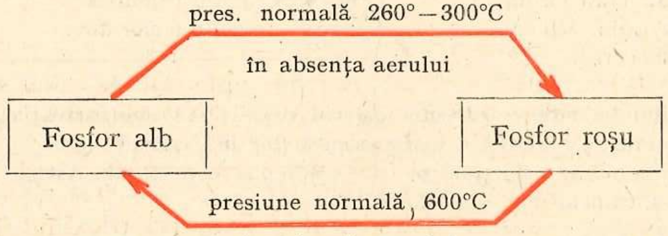


Fig. 4.31. Aprinderea hîrtiei de filtru îmbibate cu soluţie de fosfor alb în sulfură de carbon

În cea de a doua eprubetă introduceţi o cantitate redusă de fosfor roşu şi agitaţi. Ce se remarcă (fig. 4.30)?

Explicaţia fenomenelor

1) şi 2) Fosforul alb se transformă în fosfor roşu şi invers, conform schemei de mai jos:



3) Fosforul alb este solubil în sulfură de carbon, spre deosebire de fosforul roşu care nu are nici un dizolvant.

Hîrtia de filtru îmbibată cu CS_2, în care s-a dizolvat fosforul alb, după uscare, se aprinde singură, deoarece fosforul alb fin divizat reacţionează viu cu oxigenul din aer, se aprinde şi formează un fum alb de pentaoxid de fosfor P_2O_5.

4.7.5. Structura moleculară a fosforului

Fosforul alb la temperatură obişnuită este format din molecule stabile tetraatomice P_4, în care cei 4 atomi de fosfor sînt situaţi în vîrfurile unui tetraedru regulat. Din figura 4.32 rezultă că fiecare atom de fosfor este legat prin 3 covalenţe de ceilalţi atomi.

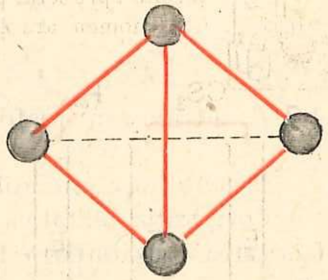


Fig. 4.32. Molecula tetraatomică de fosfor P_4

Teme de control

1. De ce nu se găseşte fosforul în stare liberă în natură?

2. Propuneţi o experienţă prin care să dovediţi că duritatea fosforului alb este mai mică decît cea a fosforului roşu.

3. Care din afirmaţiile de mai jos sînt corecte şi care sînt incorecte. Argumentaţi alegerile făcute.

Fosforul alb se păstrează în sulfură de carbon.

Fosforul roşu se păstrează sub apă.

Fosforul alb are o duritate mai mică decît a fosforului roşu.

Fosforul roşu este inodor, spre deosebire de fosforul alb care miroase a usturoi.

4.7.6. Proprietăţile chimice ale fosforului

Fosforul alb, spre deosebire de fosforul roşu, este foarte reactiv. Astfel el se aprinde de la sine într-o atmosferă de clor formînd pentaclorura de fosfor.

$$P_4 + 10Cl_2 = 4PCl_5$$

Fosfor alb	Clor	Pentaclorură de fosfor

Reacţiile fosforului cu clorul stau la baza metodelor de obţinere a clorurilor de fosfor: PCl_3 şi PCl_5.

În aer, fosforul se oxidează iniţial lent şi formează trioxidul de fosfor cu formula P_4O_6, iar ulterior, acesta trece în pentaoxid de fosfor P_4O_{10}. Trecerea de la trioxidul la pentaoxidul de fosfor este însoţită de o emisie slabă de lumină, cunoscută sub numele de chimioluminiscenţă. Fosforul se poate oxida şi prin ardere cînd, într-un volum limitat de aer, se obţine trioxid de fosfor:

$$P_4 + 3O_2 = P_4O_6$$

Fosfor	Oxigen	Trioxid de fosfor

iar într-un exces de aer se obține pentaoxid de fosfor:

$$P_4 + 5O_2 = P_4O_{10}$$

Fosfor Oxigen Pentaoxid de fosfor

> Reacția este utilizată la obținerea pentaoxidului de fosfor.

4.7.7. Utilizarea fosforului roșu la fabricarea chibriturilor

Fosforul roșu este utilizat la prepararea pastei de pe cutia de chibrituri. Compoziția calitativă și cantitativă a celor două amestecuri folosite la fabricarea chibriturilor este indicată mai jos în tabelul 4.4.*

Tabelul 4.4

PASTA	
din care se realizează gămălia	care se întinde pe cutie
Clorat de potasiu ....10 părți Sulfură de stibiu .... 4 părți Clei .... 2 părți	Fosfor roșu .... 10 părți Dioxid de mangan .... 4 părți Sticlă pisată .... 10 părți Clei .... 10 părți

4.8. Clasificarea combinațiilor anorganice ale fosforului

Cele mai importante combinații anorganice ale fosforului sînt cuprinse în clasificarea de mai jos:

Combinații anorganice ale fosforului
- → **cu hidrogenul** → PH_3 **hidrogenul fosforat sau fosfină**
- → **cu halogenii**
  - → PX_3 **trihalogenura de fosfor**
  - → PX_5 **pentahalogenura de fosfor**
- → **cu oxigenul**
  - → **oxizi**
    - → P_4O_6 **trioxidul de fosfor****
    - → P_4O_{10} **pentaoxidul de fosfor****
  - → **oxiacizi**
    - → H_3PO_3 **acid fosforos**
    - → H_3PO_4 **acid fosforic**

* Rețetele indicate nu se vor învăța, ele sînt introduse doar cu titlu informativ.

** Denumirile de trioxid și pentaoxid de fosfor se datoresc faptului că în trecut se atribuiau acestor substanțe formulele P_2O_3 și P_2O_5. Odată stabilite masele moleculare ale acestor substanțe s-a constatat însă că formulele moleculare sînt P_4O_6 și P_4O_{10} (vezi fig. 4.33 și 4.34).

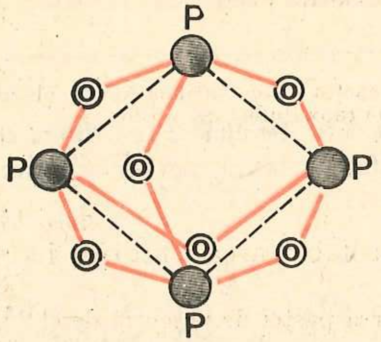


Fig. 4.33. Molecula trioxidului de fosfor P_4O_6

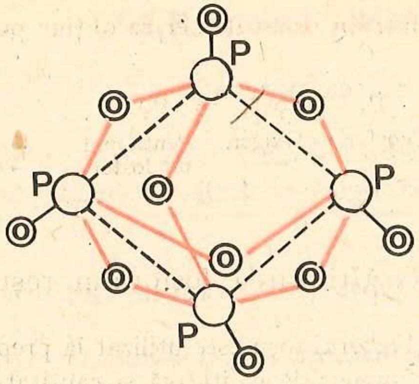


Fig. 4.34. Molecula pentaoxidului de fosfor P_4O_{10}

În combinațiile sale fosforul prezintă valență variabilă, așa cum rezultă din tabelul 4.5.

Tabelul 4.5

Valența	Față de hidrogen	Față de oxigen	
	3	3	5
Exemple de combinații	PH_3 Hidrogenul fosforat sau fosfina	P_4O_6 Trioxidul de fosfor H_3PO_3 Acidul fosforos	P_4O_{10} Pentaoxidul de fosfor H_3PO_4 Acidul fosforic

Dintre combinațiile anorganice ale fosforului se vor studia în continuare acidul fosforic și sărurile lui (fosfații).

Teme de control

1. Ce tip de legătură se stabilește între fosfor și hidrogen în fosfină PH_3?

2. Scrieți ecuația reacției chimice în urma căreia se obține triclorura de fosfor, prin analogie cu aceea care stă la baza obținerii pentaclorurii de fosfor.

3. În tabelul 4.5 nu sînt introduse halogenurile de fosfor. În ce coloană considerați că trebuie să figureze aceste combinații ale fosforului?

4.9. Acidul fosforic H_3PO_4

4.9.1. Starea naturală

Acidul fosforic nu se găsește liber în natură. Se cunosc însă liberi compuși de origină minerală, zăcăminte de fosfat de calciu, apatite și fosforite.

4.9.2. Obținerea acidului fosforic

În industrie se obține din zăcăminte de fosfat de calciu, sau oase calcinate tratate cu acid sulfuric.

$$\underset{\text{Fosfat tricalcic}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Acid sulfuric}}{3H_2SO_4} = \underset{\text{Acid fosforic}}{2H_3PO_4} + \underset{\text{Sulfat de calciu}}{3CaSO_4\downarrow}$$

În laborator acidul fosforic se poate obține din pentaoxidul de fosfor care prezintă o mare aviditate față de apă.

$$\underset{\text{Pentaoxid de fosfor}}{P_4O_{10}} + \underset{\text{Apă}}{6H_2O} = \underset{\text{Acid fosforic}}{4H_3PO_4}$$

4.9.3. Proprietățile fizice și chimice ale acidului fosforic

Acidul fosforic în stare pură este o substanță solidă cristalizată, solubilă în apă. În laborator se utilizează sub forma unui lichid siropos cu concentrație de 75—85%. Sub aspect chimic, acidul fosforic este un acid slab (de tărie inferioară acidului clorhidric și sulfuric) dar care prezintă o serie de proprietăți generale ale acizilor (reacționează cu bazele: NaOH, $Ca(OH)_2$, NH_3 — și cu sărurile: Na_2CO_3, $AgNO_3$, KCl etc.). În urma acestor reacții se obțin sărurile acidului fosforic, fosfații.

> Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice care au loc între H_3PO_4 și NaOH, $Ca(OH)_2$ și NH_3.

4.9.4. Utilizările acidului fosforic

Acidul fosforic se utilizează în industria îngrășămintelor chimice, în industria farmaceutică (medicamente și limonade), în stomatologie la prepararea chiturilor de plombe și la fabricarea smalțului și a emailului.

4.10. Sărurile acidului fosforic

Așa cum se cunoaște din paragraful 4.9.3. sărurile acidului fosforic se numesc fosfați.

Practic fosfații se obțin în urma reacțiilor acidului fosforic cu diferite baze sau săruri.

De exemplu:

$$H_3PO_4 + NaOH = NaH_2PO_4 + H_2O$$
$$H_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4 + 3HNO_3$$

> Reacția este utilizată în scopul recunoașterii ionului fosfat PO_4^{3-}.

Teoretic, fosfații se obțin prin înlocuirea parțială sau totală a atomilor de hidrogen din compoziția acidului fosforic, cu metale.

După compoziție, fosfații se pot clasifica în trei mari categorii, așa cum rezultă din tabelul 4.6.

Cei mai importanți fosfați sînt:

— fosfatul trisodic Na_3PO_4 care este utilizat ca detergent și la îndepărtarea sărurilor de calciu și magneziu din apele dure (dedurizarea apei);

Tabelul 4.6

Acidul	Radicalul	Tipuri de fosfați: Denumirea	Tipuri de fosfați: Exemple
H_3PO_4	$\rightarrow H_2PO_4^-$	Fosfat *primar* Fosfat *diacid* Fosfat *mono*	NaH_2PO_4 $Ca(H_2PO_4)_2$ $Al(H_2PO_4)_3$ sau generalizînd $M^n(H_2PO_4)_n$
	$\rightarrow HPO_4^{2-}$	Fosfat *secundar* Fosfat *monoacid* Fosfat *di* M^I *mono* M^{II} *di* M^{III}	Na_2HPO_4 $CaHPO_4$ $Al_2(HPO_4)_3$ sau generalizînd $M_2^n(HPO_4)_n$
	$\rightarrow PO_4^{3-}$	Fosfat *terțiar* Fosfat *neutru* Fosfat *tri* M^I *tri* M^{II} *mono* M^{III}	Na_3PO_4 $Ca_3(PO_4)_2$ $AlPO_4$ sau generalizînd $M_3^n(PO_4)_n$

— fosfatul tricalcic $Ca_3(PO_4)_2$* care este componentul principal al apatitelor (roci eruptive de origină vulcanică) și fosforitelor (formații sedimentare);

— fosfatul primar de calciu $Ca(H_2PO_4)_2$ folosit drept îngrășămînt chimic sub denumirea de superfosfat $[Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4]$;

— fosfatul secundar de calciu $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, îngrășămînt chimic cunoscut sub denumirea de precipitat.

Spre deosebire de fosforul alb, de fosfină, de oxizii fosforului, de halogenurile acestuia și de alți compuși anorganici ai fosforului, care sînt toxici, *acidul fosforic și sărurile lui nu sînt toxice.*

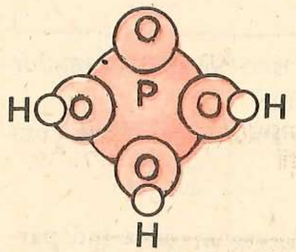


Fig. 4.35. Modelul compact al moleculei de acid fosforic

Teme de control

1. Ce valență prezintă fosforul în acidul fosforic? Cunoscînd modelul compact al acestei molecule (fig. 4.35) scrieți formula electronică (structurală) a acidului fosforic.

2. Prin analogie cu ecuația reacției de obținere a acidului fosforic din anhidrida sa (P_4O_{10}) cu apă scrieți obținerea acidului fosforos prin același procedeu.

3. Ce produși pot rezulta din reacțiile acidului fosforic cu amoniac NH_3; dar cu hidroxidul de amoniu NH_4OH?

Circuitul fosforului în natură

Lectură

Fosforul, ca și azotul, este un element care este cuprins în compoziția unor substanțe organice și anorganice din organismul animalelor și plantelor.

Astfel, în organismul animal în oase și în dinți se găsesc fosfați de calciu, în sînge se găsesc fosfații mono și disodic, iar prin urină se elimină fosfat de calciu și fosfat dublu de magneziu și amoniu.

În același timp, acidul fosforic apare legat direct în nenumărate substanțe organice de importanță vitală pentru organismul omenesc, de exemplu: în fosfatide care sînt derivați ai grăsimilor, în fosfoproteide dintre care cele mai cunoscute sînt cazeina din lapte și vitelina din gălbenușul de ou, în acizii nucleici componenți ai nucleelor celulare etc.

* Formula $Ca_3(PO_4)_2$ corespunde numai teoretic fosfatului de calciu, întrucît în natură apare sub forma unor rețele cristaline în care, pe lîngă alți ioni, se găsesc și ionii Ca^{2+} și PO_4^{3-}.

În sol se găsesc săruri ale acidului fosforic care sînt absorbite de plante. Plantele, la rîndul lor, sînt consumate de oameni și animale și astfel fosforul trece sub forma unor compuși organici complecși.

Prin activitatea vitală, oamenii și animalele elimină în mod firesc o serie de compuși organici în a căror compoziție intră fosforul. De asemenea, după moartea oamenilor și animalelor, se întoarce în sol o parte din fosfor, dar sub altă formă decît cea extrasă de plante (plantele consumă din pămînt compuși anorganici sau minerali ai fosforului, iar animalele și oamenii introduc în sol compuși organici cu fosfor).

În pămînt compușii organici cu fosfor sînt transformați în compuși anorganici, care sînt în continuare consumați de plante. În felul acesta se închide un circuit al fosforului în natură, circuit care este schematic reprezentat în figura 4.36.

Deoarece plantele consumă însă cantități mai mari de azot și fosfor decît cele care se reîntorc în sol este necesar să se introducă în sol îngrășăminte minerale cu fosfor, azot și alte elemente nutritive strict necesare creșterii și dezvoltării plantelor.

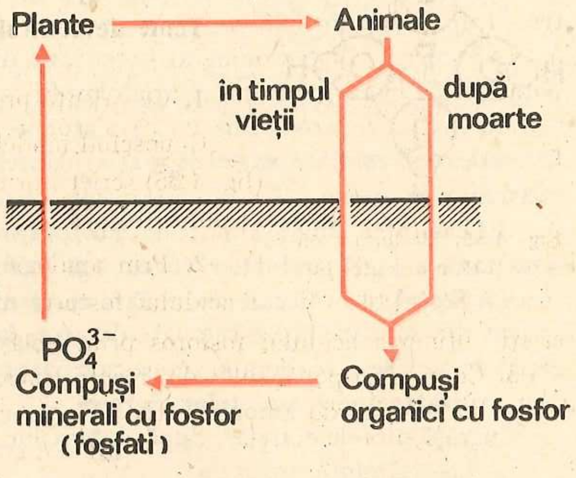


Fig. 4.36. Circuitul fosforului în natură

4.11. Rolul elementelor nutritive în creșterea și dezvoltarea plantelor. Îngrășăminte chimice

Pentru asigurarea creșterii și dezvoltării plantelor în bune condiții, acestea au nevoie de anumite elemente nutritive, dintre care cele mai importante sînt: azotul, fosforul și potasiul.

Obținerea unor recolte bogate și a unor produse agricole de calitate superioară se realizează prin încorporarea în sol a îngrășămintelor chimice, substanțe care cuprind în compoziția lor unul sau mai multe elemente nutritive. În fenomenele vitale ale plantelor, rolul cel mai important îl are azotul. Absența lui împiedică creșterea și fructificarea, distruge clorofila și produce îngălbenirea frunzelor. Azotul mineral, sub formă de azotat de amoniu sau săruri de amoniu, este asimilat chiar în rădăcina plantelor și apoi transformat în substanțe complexe care stau la baza materiei vii celulare. Asimilarea

azotului mineral se realizează în condiții optime dacă în substratul nutritiv, în care se găsesc rădăcinile plantei, se află suficientă apă și alte substanțe minerale cu fosfor, potasiu, sulf, calciu, magneziu și sodiu.

Importanța fosforului în procesul de creștere a plantelor este de asemenea foarte mare. Fosforul influențează favorabil procesul de fructificare a cerealelor, legumelor, pomilor fructiferi, viței-de-vie, precum și depunerea zaharurilor în fructe, sfeclă și cartofi.

Împreună cu potasiul și calciul, fosforul mărește rezistența plantelor la boli și intemperii, grăbește coacerea fructelor.

În cazul unei cantități insuficiente de fosfor, plantele se opresc din creștere, frunzele rămîn mici și se răsucesc, iar semințele nu se mai formează.

Al treilea element mineral important din punct de vedere nutritiv este potasiul. El intervine în asimilația clorofiliană, participă la procesul de fotosinteză în frunze, constituie un regulator al funcțiunilor plantei în perioada de creștere și micșorează transpirația plantelor, asigurînd astfel o mai bună rezistență la secetă.

Eficacitatea îngrășămintelor cu potasiu este avantajată de acțiunea simultană a îngrășămintelor cu azot și fosfor. Din cele prezentate mai sus rezultă faptul că în fiecare an, o dată cu recoltele de legume, cereale și fructe se scot din sol cantități însemnate de azot, fosfor și potasiu. Aceste cantități depășesc pe cele care revin în sol pe cale naturală. Bilanțul nefavorabil impune deci utilizarea îngrășămintelor chimice.

Îngrășămintele chimice, după natura lor, se împart în două mari grupe:

— îngrășăminte minerale;

— îngrășăminte organice.

Îngrășămintele minerale, după compoziție, se pot subîmpărți în alte două categorii:

— îngrășăminte simple, care conțin un singur element nutritiv;

— îngrășăminte compuse, care conțin două sau mai multe elemente nutritive.

Cele mai importante *îngrășăminte minerale simple* sînt:

cu azot:	hidroxidul de amoniu	NH_4OH,
	clorura de amoniu	NH_4Cl,
	sulfatul de amoniu	$(NH_4)_2SO_4$,
	azotatul de sodiu	$NaNO_3$,
	azotatul de calciu	$Ca(NO_3)_2$;

cu fosfor: superfosfatul simplu și concentrat, ale căror componente principale sînt fosfatul diacid de calciu $Ca(H_2PO_4)_2$ și sulfatul de calciu $CaSO_4$; precipitatul, care are drept com-

ponent principal fosfatul monoacid de calciu hidratat $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; făina lui Thomas, care are drept componente principale fosfatul tricalcic $Ca_3(PO_4)_2$ și oxidul de calciu CaO;

cu potasiu: clorura de potasiu KCl,
sulfatul de potasiu K_2SO_4.

Dintre *îngrășămintele minerale compuse* se pot enumera:

azotatul de potasiu KNO_3,
fosfații acizi de potasiu KH_2PO_4 și K_2HPO_4,
fosfații acizi de amoniu $NH_4H_2PO_4$ și $(NH_4)_2HPO_4$.

În general, îngrășămintele chimice minerale simple sau compuse sînt substanțe solide, albe sau colorate (superfosfatul este o pulbere roșiatică, iar făina lui Thomas o pulbere cenușie), solubile sau parțial solubile în apă.

Îngrășămintele chimice organice, la rîndul lor, se pot împărți în:

îngrășăminte naturale:	gunoiul de grajd,
	mustul de gunoi,
	turba (cărbunele);
îngrășăminte verzi:	sulfina,
	rapița,
	trifoiul;
îngrășăminte sintetice:	ureea,*
	cianamida de calciu.*

În țara noastră, îngrășămintele chimice minerale și organice simple și compuse sînt folosite pe scară foarte largă, asigurîndu-se astfel dezvoltarea intensivă și multilaterală a agriculturii. Producția de îngrășăminte chimice crește an de an, atît prin mărirea capacității fabricilor existente, cît și prin construirea a noi și noi combinate chimice. Localitățile în care se găsesc cele mai mari combinate de îngrășăminte chimice azotoase sînt: Craiova, Tîrgu Mureș, Roznov, Făgăraș, Victoria.

La Năvodari, Valea Călugărească, Tîrnăveni și Turnu Măgurele se produc mari cantități de îngrășăminte chimice cu fosfor simple și compuse. Sporirea permanentă a producției de îngrășăminte chimice a fost și rămîne în continuare o sarcină foarte importantă a economiei noastre naționale.

Exerciții și probleme recapitulative

1) Enumerați trei proprietăți (fizice sau chimice) prin care azotul se diferențiază de celelalte elemente din grupa a V-a. Cum vă explicați aceste fenomene?

* Formulele, metodele de obținere, proprietățile și utilizările acestor substanțe se vor studia în clasele superioare.

2) De ce azotul este mai electronegativ decît fosforul, dar mai puţin electronegativ decît oxigenul?

3) De ce fosforul se situează în aceeaşi grupă cu arsenul (grupa a V-a principală) şi în aceeaşi perioadă cu sulful şi clorul?

4) Stabiliţi care din afirmaţiile de mai jos sînt incorecte şi explicaţi în ce constau greşelile:

— azotul nu se găseşte liber în natură,

— la temperatura obişnuită, azotul se combină cu hidrogenul, pentru a forma NH_3,

— acidul azotic cuprinde în molecula sa numai azot şi oxigen,

— amoniacul poate da reacţii de combinare cu apa şi cu acidul clorhidric,

— acidul azotic, în reacţie cu cuprul, dezvoltă hidrogen,

— oxidarea catalitică a amoniacului constituie o metodă industrială de obţinere a acidului azotic.

5) Completaţi spaţiile libere cu răspunsul corect:

— amoniacul cuprinde în molecula sa............şi..........în raport atomic de............./...............

— sărurile acidului azotic se numesc..

— sărurile acidului fosforic se numesc..

— superfosfatul simplu are formula..

— fosfaţii acizi şi neutri de amoniu au formulele..........................

— sărurile de amoniu cuprind în compoziţia lor gruparea.................

— acidul azotic este un acid..........şi formează o singură categorie de....

— acidul fosforic este un acid........ şi formează.......... categorii de săruri: a).............b) .... c) ....

6) Completaţi ecuaţiile reacţiilor de mai jos:

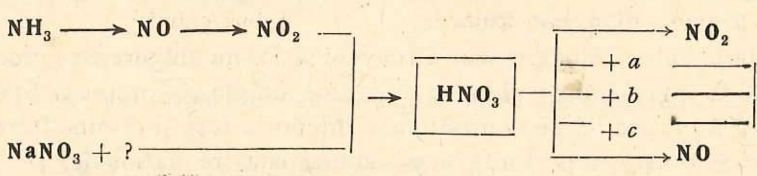
$$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{t°C} NH_3 + ... + ...$$
$$HNO_3 + Cu \longrightarrow ... + NO + ...$$
$$HNO_3 + ... \longrightarrow NH_4NO_3$$

7) Care din reacţiile de mai jos sînt posibile şi care sînt imposibile:

$2HNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + H_2$ $\quad$ $2NO + O_2 = 2NO_2$

$NH_3 + H_2O = NH_4OH$ $\quad$ $4HNO_3 + 3C = 3CO_2 + SO_2 + 2H_2O$

8) Se dă schema program, indicată mai jos:



Folosind informaţiile cuprinse în această schemă răspundeţi la următoarele întrebări:

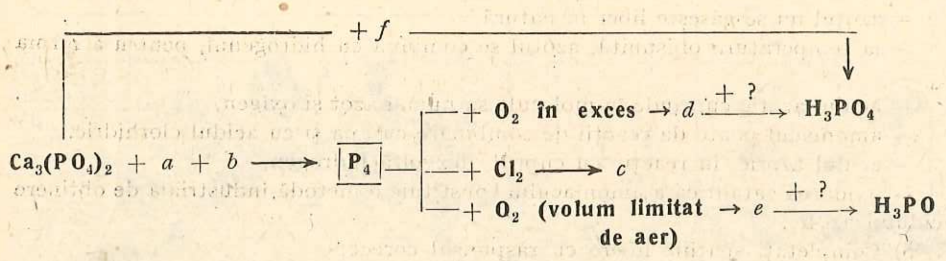
— La ce transformări trebuie să fie supus amoniacul pentru a trece prin fazele de NO şi NO_2 şi în final să conducă la acid azotic?

— Cu ce substanţă trebuie tratat azotatul de sodiu $NaNO_3$ pentru a se obţine acid azotic?

— În ce condiţii acidul azotic formează monoxid de azot NO, dar dioxid de azot NO_2?

— Ce condiţie trebuie să îndeplinească cele trei substanţe diferite din schemă: *a*, *b* şi *c* pentru ca în reacţie cu acidul azotic fiecare să conducă la azotatul de cupru $Cu(NO_3)_2$?

9) Consideraţi următoarea schemă program:



Deduceţi: — ce reprezintă această schemă;

— ce substanţe corespund literelor *a*, *b*, *c*, *d* şi *f*;

— ce cantitate de H_3PO_4 rezultă dacă se utilizează 3 000 kg $Ca_3(PO_4)_2$;

— cîţi kilomoli de fosfor se obţin din aceeaşi cantitate de $Ca_3(PO_4)_2$?

10) Din ce cantitate de azotat de sodiu se pot obţine 12,6 g HNO_3?

11) Ce cantitate de dioxid de carbon se obţine prin tratarea 13,5 g $CuCO_3$ cu acid azotic?

12) Cu ce cantitate de $Cu(OH)_2$ reacţionează 20 g soluţie de HNO_3 de concentraţie 10%?

13) Prin analogie cu exerciţiul 11 de la pag. 72 concepeţi un joc pe scheletul indicat în figura 4.37 astfel încît pe şirul orizontal central să rezulte denumirea substanţei chimice cu formula HNO_3.

Indicaţie. Pentru coloanele verticale din stînga folosiţi denumirile a doi halogeni, iar pentru cele din dreapta denumirile a trei elemente din grupa a V-a principală.

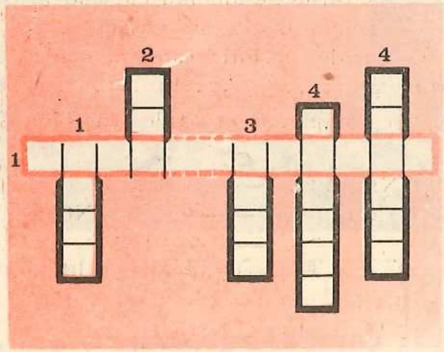
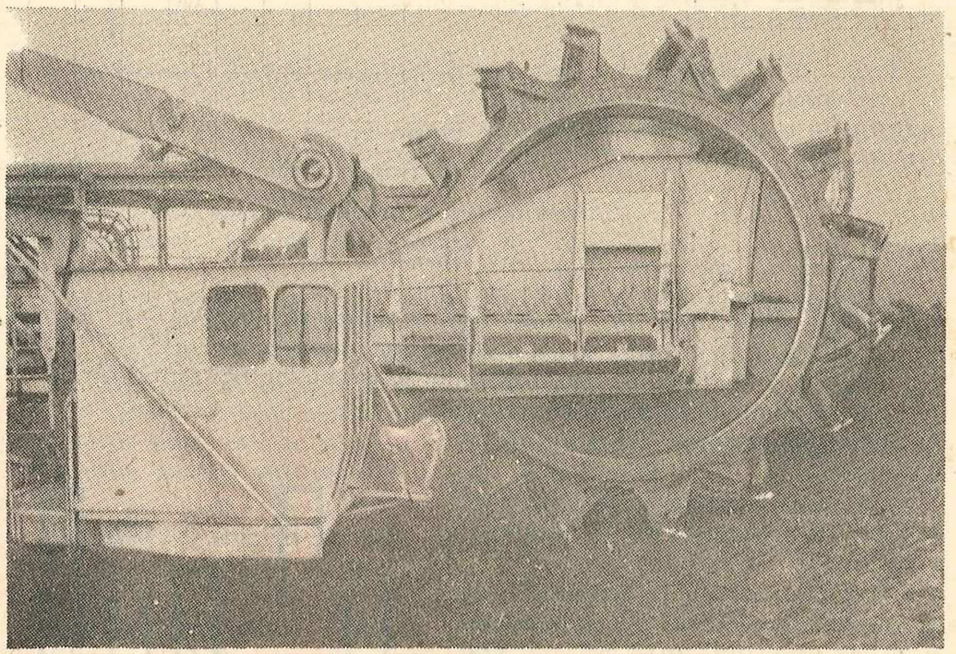


Fig. 4.37.
Rebus chimic

5 Noţiuni despre grupa a IV-a principală a sistemului periodic al elementelor



Exploatarea cărbunelui la zi la Întreprinderea Minieră Rovinari.

5.1. Caractere generale

Grupa a IV-a se găseşte la mijlocul grupelor principale din sistemul periodic şi se numeşte grupa carbonului, după denumirea primului element. Elementele situate în această grupă sînt următoarele: carbonul C, siliciul Si, germaniul Ge, staniul Sn şi plumbul Pb. Numărul atomic Z şi numărul de masă A al fiecărui element sînt indicate în tabelul din figura 5.1, iar structura atomilor corespunzători în figura 5.2. (În figurile 5.1 şi 5.2 s-au utilizat masele atomice rotunjite, întrucît aceste valori se vor folosi în rezolvarea problemelor.)

Din aceste reprezentări rezultă următoarele:

— raza atomică şi numărul de masă cresc de la carbon la plumb;

— toate elementele din grupa a IV-a principală au pe ultimul strat 4 electroni.

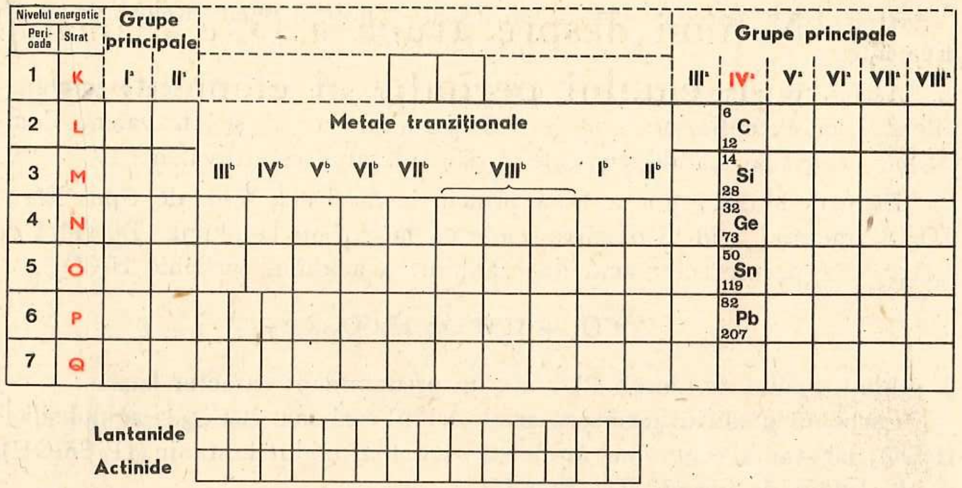


Fig. 5.1 Poziţia grupei a IV-a principală în sistemul periodic

Ca urmare a creşterii razei atomice, caracterul electronegativ al elementelor scade pronunţat de la carbon, care are caracter tipic de nemetal, la plumb, care are caracter metalic. Dealtfel, în grupa a IV-a principală, primul element (carbonul C) este nemetal, ultimele două elemente (staniul Sn şi plumbul Pb) sînt metale, iar elementele intermediare (siliciul Si şi germaniul Ge) sînt semimetale.

Existenţa a 4 electroni pe ultimul strat explică valenţa maximă 4 a tuturor elementelor din grupă, tendinţa redusă de ionizare a acestora şi caracterul electronegativ mai mic decît al elementelor din grupele superioare (V, VI şi VII).

Creşterea razei atomice în grupă explică caracterul electropozitiv al ultimelor două elemente comparativ cu cel electroneutru al primelor două elemente.

Menţionăm că nu se găsesc combinaţii în care există ionii C^{4+} şi Si^{4+}. Ionii Sn^{4+} şi Pb^{4+} apar numai în stare solidă. Se cunosc doar două combinaţii în care apare ionul C^{4-} (carburile de beriliu şi aluminiu). O dată cu

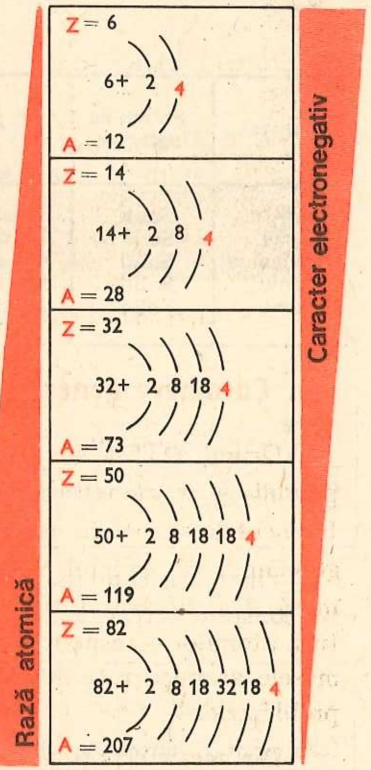


Fig. 5.2. Structura atomilor elementelor din grupa a IV-a principală

creșterea razei atomice se accentuează tendința elementelor de a fi divalente.

Astfel, în timp ce carbonul este tetravalent în aproape toate combinațiile sale, cu excepția monoxidului CO, plumbul este di- și tetravalent. Combinațiile cele mai stabile sînt cele în care plumbul este divalent.

Elementele din grupa a IV-a principală formează oxizi de tipul EO și EO_2. Caracterul acid al oxizilor scade de la carbon la plumb. Dioxidul de carbon CO_2 are caracter acid (este anhidrida acidului carbonic H_2CO_3),

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

în schimb oxidul de plumb PbO are un predominant caracter bazic.

Carbonul și siliciul formează acizi: acidul carbonic H_2CO_3 și acidul silicic H_2SiO_3, iar staniul și plumbul formează baze: hidroxidul de staniu (II) $Sn(OH)_2$ și hidroxidul de plumb (II) $Pb(OH)_2$.

O serie de proprietăți fizice variază gradat în grupă, așa cum rezultă din tabelul 5.1:

Tabelul 5.1

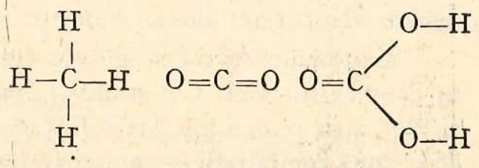
Elementul	Starea de agregare	Culoarea	Densitatea	Temperatura de	
				topire	fierbere
Carbon	Solid	Incolor	3,51 g/cm³	3570°C	3850°C
Siliciu	Solid	Cenușiu-brun	2,33 g/cm³	1413°C	2355°C
Germaniu	Solid	Alb-cenușiu	5,32 g/cm³	958°C	—
Staniu	Solid	Alb-argintiu	7,28 g/cm³	232°C	2362°C
Plumb	Solid	Cenușiu-albastru	11,34 g/cm³	327°C	1750°C

Comparați proprietățile fizice ale elementelor din grupa a IV-a principală, folosind datele din tabelul 5.1.

Și în grupa a IV-a principală se remarcă faptul că primul element, carbonul, se diferențiază, prin anumite proprietăți, de celelalte elemente din grupă. Astfel:

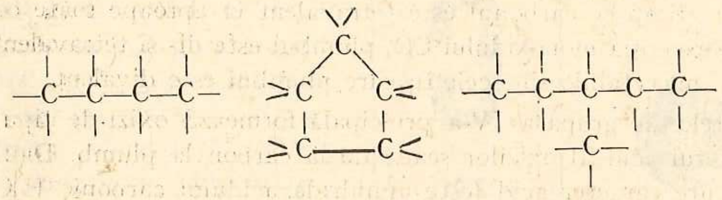
— în toate combinațiile sale, cu excepția monoxidului de carbon CO, este constant tetravalent;

Reprezentați formulele electronice ale compușilor: CO_2 și H_2CO_3.



Metan — Dioxid de carbon — Acid carbonic

— poate să-și satisfacă valențele cu alți atomi de carbon, formînd lanțuri* (catene) de dimensiuni și forme variate;



— se topește mai greu decît elementele celelalte.

Teme de control

1. În ce sens crește caracterul nemetalic în grupa a IV-a? Explicați răspunsul.

2. Cum se explică faptul că în aceeași grupă se găsesc nemetale, semimetale și metale?

3. De ce dioxidul de carbon are caracter acid, iar oxidul de plumb caracter bazic?

4. Scrieți o catenă liniară cu 6 atomi de carbon, o catenă ciclică cu 8 atomi de carbon și o catenă ramificată cu șapte atomi de carbon.

5.2. Carbonul C

5.2.1. Structura atomului de carbon

Carbonul se găsește sub forma unui amestec de trei izotopi, și anume:

$^{A=12}_{Z=6}$ C în procentaj de 98,89%,

$^{A=13}_{Z=6}$ C în procentaj de 1,01%,

$^{A=14}_{Z=6}$ C în procentaj de 0,10%.

Izotopul carbonului cu numărul atomic $Z = 6$ și numărul de masă $A = 12$ cuprinde în nucleul atomului 6 protoni (6 sarcini pozitive) și 6 neutroni

* Și siliciul prezintă proprietatea de a forma lanțuri de atomi de siliciu, dar numărul atomilor încatenați este mult mai mic decît la carbon.

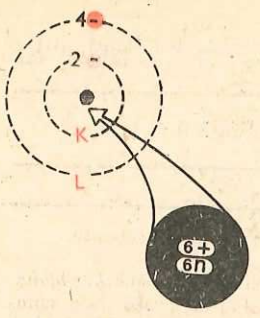


Fig. 5.3. Structura atomului de carbon (Izotopul $^{12}_{6}C$)

Fig. 5.4. Căsuța carbonului din sistemul periodic

(fig. 5.3). Învelișul electronic cuprinde 6 electroni (6 sarcini negative), dintre care 2 sînt situați pe stratul *K*, iar ceilalți 4 pe stratul *L* (fig. 5.4). Atomul de carbon, avînd cel de-al doilea strat în curs de completare și 4 electroni pe ultimul strat, va fi situat în sistemul periodic în perioada a 2-a, grupa a IV-a principală.

5.2.2. Starea naturală a carbonului

Carbonul este un element răspîndit în natură sub diverse forme și varietăți. Astfel, în stare liberă se găsește sub două forme cristalizate: diamantul și grafitul (fig. 5.5). Sub formă de compuși se găsește în toate substanțele organice și în unele substanțe anorganice, cum ar fi: dioxidul de carbon CO_2 (în atmosferă și ape minerale), carbonații (calcar și marmură $CaCO_3$, dolomit $CaMg(CO_3)_2$ etc.). Sub forma unor amestecuri complexe, carbonul se găsește în cărbunii de pămînt proveniți, în decursul anilor, prin fosilizarea plantelor. Antracitul, huila, lignitul și turba sînt cele mai cunoscute varietăți de cărbuni amorfi. Aceștia prezintă proprietăți diferite, în funcție de vîrstă și conținutul de carbon.

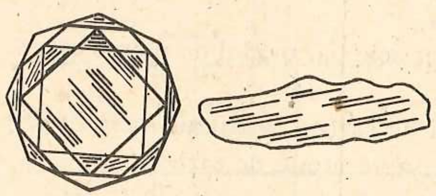


Fig. 5.5. Diamant și grafit

La noi în țară, ape minerale carbogazoase se găsesc la: Borsec, Tușnad, Buziaș, Covasna, Biborțeni etc.

Calcarul constituie roca principală din care sînt formați lanțuri întregi de munți, de exemplu: Munții Bucegi și Carpații Apuseni.

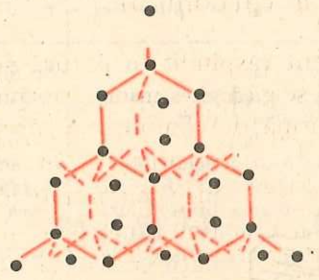
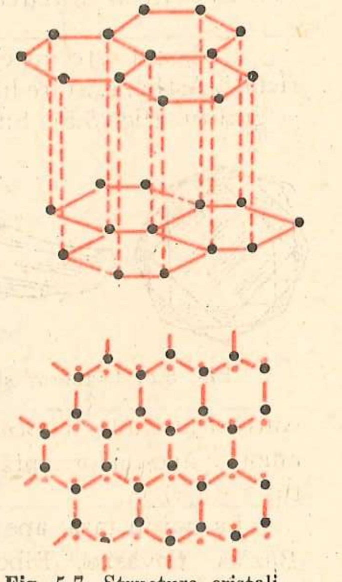
Marmură se găsește la Rușchița și Vașcău.

Cărbunii de pămînt se găsesc în bazinele carbonifere de la Petroșani, Comănești, în Munții Banatului și Subcarpații Munteniei.

5.2.3. Proprietățile fizice ale carbonului

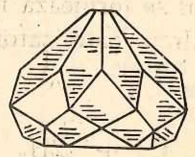
Întrucît proprietățile fizice ale diverselor varietăți de carbon diferă în limite destul de largi, în tabelul 5.2 sînt prezentate comparativ proprietățile celor două stări alotropice: diamantul și grafitul, iar în tabelul 5.3 proprietățile cărbunilor de pămînt.

Tabelul 5.2

Elementele de comparație	Diamantul	Grafitul
1	2	3
Starea de agregare și forma de prezentare	Ambele varietăți sînt substanțe solide cristalizate.	
	Cristalizează în formă *cubică*. În cristalul de diamant, ce formează o moleculă uriașă, fiecare atom de carbon se leagă prin 4 covalențe de alți 4 atomi de carbon (fig. 5.6).  Fig. 5.6. Structura cristalină a diamantului	Cristalizează în formă *hexagonală*. Cristalul de grafit este compus din straturi de atomi de carbon legați prin 3 covalențe, sub forma unor hexagoane regulate plane. Cel de-al patrulea electron nu este angajat în legături covalente și, ca urmare, prezintă o mare mobilitate (fig. 5.7).  Fig. 5.7. Structura cristalină a grafitului
Aspectul	Este incolor, uneori colorat negru, galben sau albastru.	Este opac, de culoare neagră-cenușie, unsuros la pipăit și lucios.
Densitatea	Ambele varietăți au densitate mai mare decît apa. $\rho = 3{,}5$ g/cm³	$\rho = 2{,}2$ g/cm³
Duritatea	Prezintă cea mai mare duritate dintre toate substanțele cunoscute: 10.	Are duritate redusă: 1, lasă urme pe hîrtie și prezintă fenomenul de clivaj*, datorită straturilor paralele din rețeaua cristalină.

* Clivajul este proprietatea unor cristale de a se desface după plane paralele, sub acțiunea unor forțe exterioare.

Tabelul 5.2 (continuare)

1	2	3
Solubilitate	Ambele varietăți sînt practic insolubile în toți dizolvanții.	
Modificarea stării de agregare	Nu se pot topi decît la temperaturi la care covalențele din rețelele cristaline se desfac, deci la temperaturi foarte ridicate.	
Conductibilitatea electrică și termică	Este rău conducător de electricitate și căldură.	Este bun conducător de electricitate și căldură, datorită electronilor mobili, neangajați în legăturile covalente din cristal.
Proprietăți optice	Are o putere de refracție foarte mare și o strălucire puternică.	Este opac, datorită electronilor mobili.
Utilizările care decurg din proprietățile fizice menționate	Se folosește la: — găurirea și șlefuirea materialelor foarte dure; — tăierea sticlei; — confecționarea lagărelor speciale; — confecționarea bijuteriilor: diamant și briliant (fig. 5.8)  Fig. 5.8. Briliant	Se folosește la: — fabricarea minelor de creioane; — confecționarea creuzetelor pentru metalurgie; — fabricarea electrozilor; — ca lubrifiant pentru mașini.

Tabelul 5.3

Varietatea de cărbune	Conținutul în carbon	Aspectul	Condițiile de ardere	Puterea calorică*
1	2	3	4	5
Antracitul	94—97%	Solid, negru, strălucitor, dur, compact.	Se aprinde greu, dar odată aprins arde fără fum și lasă puțină cenușă.	Este un combustibil foarte bun. Dezvoltă cca 35,6 MJ/kg.
Huila	75—94%	Solid, negru cu o strălucire unsuroasă. Lasă urme pe hîrtie.	Arde fără fum, dar după ardere lasă mai multă cenușă.	Dezvoltă 33,5 MJ/kg

* Prin putere calorică a unui combustibil solid se înțelege cantitatea de căldură degajată în urma arderii complete a unui kg de combustibil.

Tabelul 5.3 (continuare)

1	2	3	4	5
Lignitul	65—70%	Solid, brun, cu structura fibroasă a lemnului din care provine.	Arde cu fum și miros neplăcut.	Dezvoltă 22 MJ/kg.
Turba	40—60% cuprinde și cantități mari de apă	Solidă, cafenie, cu aspect buretos.	Arde încet, cu mult fum și miros neplăcut.	Turba uscată dezvoltă 14,6 MJ/kg.

Toate varietățile de cărbuni de pămînt sînt folosite drept combustibil.

5.2.4. Proprietățile chimice ale carbonului

Atomul de carbon poate forma 4 covalențe, punînd în comun cei 4 electroni ai săi de pe ultimul strat cu electronii de valență ai altor elemente.

De exemplu, în reacție cu hidrogenul se formează metanul. Reacția are loc la 1 100°C în prezența nichelului Ni drept catalizator.

> Sub ce altă formă puteți modela formarea metanului?

$$\underset{\text{Carbon}}{C} + \underset{\text{Hidrogen}}{2H_2} \xrightarrow{Ni} \underset{\text{Metan}}{H{-}\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}H}$$

În general legăturile covalente între carbon și hidrogen prezintă o stabilitate deosebit de mare.

Datorită capacității carbonului de a forma legături covalente stabile, atomii de carbon se pot uni și între ei formînd catene de atomi de carbon.

$$\cdot\dot{\underset{\cdot}{C}}\ :\ \dot{\underset{\cdot}{C}}\ :\ \dot{\underset{\cdot}{C}}\cdot \quad \text{sau} \quad -\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

Electronii neparticipanți în legăturile C—C sînt puși în comun cu electronii de valență ai atomilor de hidrogen:

$$H:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:\overset{H}{\underset{H}{\ddot{\underset{..}{C}}}}:H$$

Și în acest caz se formează compuși de o mare stabilitate.

Combinațiile binare ale carbonului cu hidrogenul se numesc hidrocarburi.

Acestea formează o gamă foarte largă de compuși organici în care carbonul este întotdeauna tetracovalent, iar hidrogenul monocovalent.

Carbonul arde, formînd dioxid de carbon CO_2 sau monoxid de carbon CO, în funcție de cantitatea de oxigen pe care o are la dispoziție.

> Arderea carbonului este reacția care stă la baza utilizării cărbunilor de pămînt drept combustibili.

$$\underset{\text{Carbon}}{C} + \underset{\text{Oxigen}}{O_2} = \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} \qquad \underset{\text{Carbon}}{2C} + \underset{\text{Oxigen}}{O_2} = \underset{\text{Monoxid de carbon}}{2CO}$$

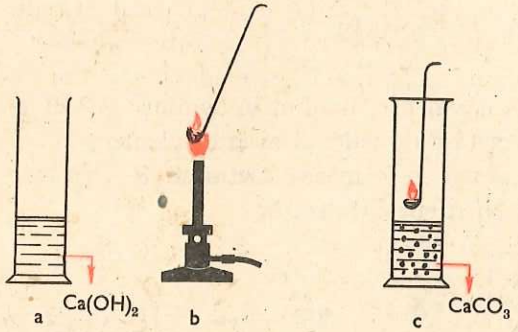


Fig. 5.9. Arderea cărbunelui și recunoașterea dioxidului de carbon rezultat

Activitate independentă a elevilor

Într-un cilindru se introduce o cantitate mică de apă de var (soluție limpede de hidroxid de calciu) (fig. 5.9, a).

Separat, într-o lingură de ars, la care s-a adaptat un capac de carton, se încălzește o bucată de cărbune pînă ce aceasta se aprinde (fig. 5.9, b).

Se introduce apoi lingura de ars cu cărbunele aprins în cilindru și se astupă cu capacul de carton (fig. 5.9, c).

Ce se observă?

Explicația fenomenelor. Carbonul arde în aer și formează dioxid de carbon, care se pune în evidență prin proprietatea acestuia de a tulbura apa de var.

$$\underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} + \underset{\text{Hidroxid de calciu}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Carbonat de calciu}}{CaCO_3} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

Aviditatea carbonului față de oxigen se manifestă și în reacțiile cu substanțele în a căror compoziție intră oxigenul. Astfel, în paragrafele 3.4.4 (Proprietățile chimice ale acidului sulfuric) și 4.6.4. (Proprietățile chimice ale acidului azotic) s-a văzut că pulberea de cărbune, în prezența substanțelor oxidante, se transformă în dioxid de carbon:

$$\underset{\text{Carbon}}{C} + \underset{\text{Acid sulfuric}}{2H_2SO_4} = \underset{\text{Dioxid de sulf}}{2SO_2\uparrow} + \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2\uparrow} + \underset{\text{Apă}}{2H_2O}$$

$$\underset{\text{Carbon}}{3C} + \underset{\text{Acid azotic}}{4HNO_3} = \underset{\text{Monoxid de azot}}{4NO\uparrow} + \underset{\text{Dioxid de carbon}}{3CO_2\uparrow} + \underset{\text{Apă}}{2H_2O}$$

Acidul sulfuric și respectiv acidul azotic se comportă ca substanțe cu caracter oxidant. Ecuațiile reacțiilor se pot deci completa astfel:

Oxidare: C → CO_2; Reducere: $2H_2SO_4$ → $2SO_2$

$$\underset{\text{Reducător}}{C} + \underset{\text{Oxidant}}{2H_2SO_4} = 2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow + 2H_2O$$

Oxidare: 3C → $3CO_2$; Reducere: $4HNO_3$ → 4NO

$$\underset{\text{Reducător}}{3C} + \underset{\text{Oxidant}}{4HNO_3} = 4NO\uparrow + 3CO_2\uparrow + 2H_2O$$

În aceste reacții carbonul se comportă ca un element cu caracter reducător, capabil să se unească cu oxigenul din diferite substanțe compuse.

Caracterul reducător al carbonului poate fi pus în evidență și prin acțiunea sa asupra apei și a oxizilor metalici.

Demonstrație experimentală

Într-un tub T de sticlă greu fuzibilă se încălzește puternic amestecul de cărbune și oxid de cupru CuO. Gazul rezultat este lăsat să barboteze într-o soluție limpede de apă de var (fig. 5.10).

Ce se remarcă?

După un timp se observă tulburarea apei de var și depunerea, pe pereții tubului, a unei substanțe roșii, cu aspect metalic.

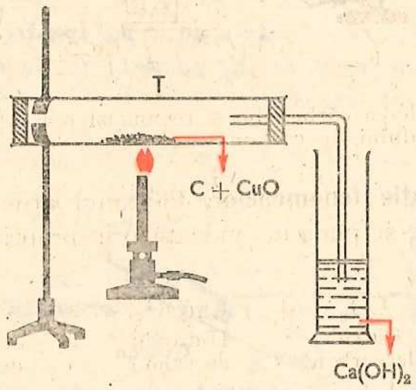


Fig. 5.10. Reducerea oxidului de cupru cu cărbune

Carbonul, datorită avidității sale față de oxigen, extrage acest element din compoziția oxidului de cupru și eliberează cuprul metalic:

$$\underset{\text{Oxid de cupru}}{2CuO} + \underset{\text{Carbon}}{C} = \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2\uparrow} + \underset{\text{Cupru}}{2Cu\downarrow}$$

În această reacție carbonul se oxidează, el are rol reducător, iar cuprul se reduce, oxidul de cupru are deci rol de oxidant. În consecință acțiunea

reducătoare a carbonului, manifestată față de oxidul de cupru, corespunde unui proces redox care se reprezintă astfel:

Scrieți ecuația reacției care are loc între oxidul de zinc și carbon. Interpretați redox această reacție.

Reducere; Oxidare

$$2\,CuO + C = CO_2 + 2Cu$$

$2 \cdot 2e^-$ Oxidant; $4e^-$ Reducător

Experiența poate fi repetată și cu alți oxizi metalici, ca de exemplu ZnO, PbO, SnO.

Caracterul reducător al carbonului este utilizat în metalurgie pentru obținerea metalelor.

C o n c l u z i e. Carbonul are caracter reducător.

Puterea lui reducătoare se manifestă, la cald, față de acizii oxigenați (H_2SO_4, HNO_3) și oxizii metalici (CuO, ZnO etc.).

Varietăți de cărbuni artificiali

Lectură*

După natura lor, cărbunii se pot împărți în două categorii:
— cărbuni naturali (de pămînt) (v. tabelul 5.3),
— cărbuni artificiali.

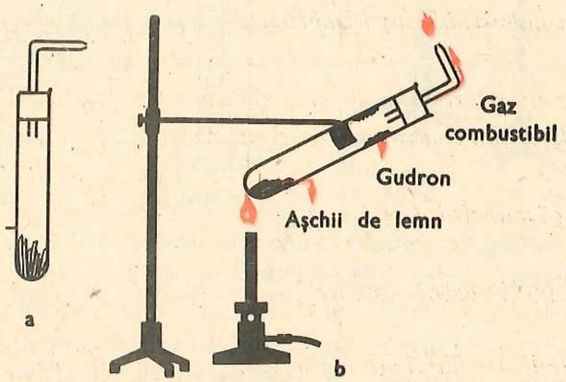


Fig. 5.11. Distilarea uscată a lemnului

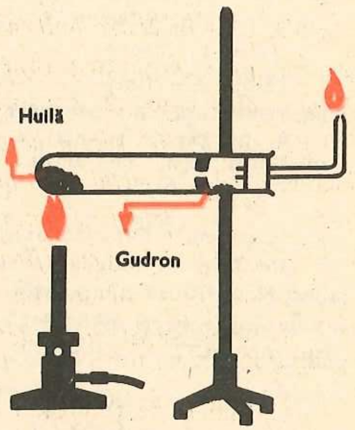


Fig. 5.12. Obținerea cocsului

* Experiențele cuprinse în lectură pot fi efectuate în cadrul cercului de chimie.

Din cea de a doua categorie se pot enumera:
— cărbunele de lemn sau mangalul,
— cocsul,
— cărbunele de retortă,
— negrul de fum sau funinginea,
— negrul animal.

Cărbunele de lemn. Obținere. *Într-o eprubetă de dimensiuni mai mari se încălzesc așchii uscate de lemn. Eprubeta este astupată cu un dop străbătut de un tub îndoit în unghi drept (fig. 5.11, a). După un timp lemnul se înnegrește, pe pereții eprubetei se depune un lichid uleios, de culoare galben-brun (gudronul) și prin tubul efilat se elimină un jet de gaze care aprinse ard cu flacără pală, dar fierbinte (fig. 5.11, b). Operația de încălzire a lemnului în absența aerului este cunoscută sub numele de* distilare uscată a lemnului. *În eprubetă rămîne cărbunele de lemn sau mangalul.*

Industrial, cărbunele de lemn se obține, la noi în țară, tot prin distilarea uscată a lemnului, însă în instalații speciale moderne, care permit concomitent separarea și recuperarea gudroanelor și a gazului combustibil.

Cărbunele de lemn, care cuprinde cca 75% carbon, este solid, negru, poros și are o capacitate mare de reținere a gazelor pe suprafața sa poroasă. Procesul de fixare a unei substanțe la suprafața altei substanțe se numește adsorbție. *Deci, cărbunele de lemn are proprietatea de a adsorbi gazele. El este utilizat drept combustibil, adsorbant și reducător în metalurgie.*

Cocsul. *Pentru obținerea cocsului se repetă experiența precedentă, folosind huilă în locul așchiilor de lemn (fig. 5.12).*

După o încălzire puternică se remarcă condensarea unui lichid cu aspectul gudronului și degajarea unui gaz combustibil, iar în eprubetă rămîne un produs solid, poros care este cocsul.

În industrie, cocsul se obține în retorte sau baterii speciale de cocsificare și este folosit în metalurgie mai ales pentru alimentarea cuptoarelor înalte (furnale), în care se obține fonta.

Mari baterii de cocsificare a cărbunelui de pămînt se găsesc în țara noastră la Hunedoara și la Reșița.

Întrucît cocsul cuprinde circa 90% carbon, este un bun combustibil și agent reducător.

Cărbunele de retortă. *În timpul distilării uscate a huilei, pe pereții metalici ai retortei sau în partea superioară a bateriei de cocsificare se depune o crustă dură și cu aspect strălucitor care este cărbunele de retortă. El este bun conducător de electricitate și de aceea se folosește la fabricarea electrozilor.*

Fig. 5.13. Obținerea negrului de fum

Negrul de fum. *Pe o baghetă de sticlă se face un tampon de vată (fig. 5.13). Se cufundă în benzină, se aprinde cu grijă, iar flacăra se acoperă cu o capsulă cu pereții reci. Arderea benzinei are loc cu degajarea unei mari cantități de fum care se depune pe pereții capsulei sub forma funinginei sau negrului de fum. Dealtfel negrul de fum se obține ori de cîte ori are loc o ardere incompletă a diferitelor substanțe organice cu un mare conținut de carbon. Negrul de fum, cuprinzînd cca 90% carbon, este folosit la fabricarea cernelei de tipar, a tușului, a creioanelor negre de desen și ca adaos în compoziția cauciucului sau a ebonitei.*

La noi în țară se obține negru de fum la Copșa-Mică, prin arderea incompletă a gazului metan.

Negrul animal. *Prin calcinarea oaselor, a sîngelui și a resturilor animale se obține un cărbune poros cu putere adsorbantă foarte mare. Cea mai importantă aplicație o are în medicină, ca adsorbant al gazelor, și în industrie, ca decolorant al lichidelor.*

Teme de control

1. Cum vă explicați că în natură carbonul se găsește răspîndit sub diverse forme și varietăți, iar fosforul nu se găsește liber?

2. Comparați proprietățile diamantului cu cele ale grafitului, în funcție de structura cristalină a celor două stări alotropice.

3. Dați exemple de reacții ale carbonului cu diferite substanțe simple. Ce produși de reacție se obțin?

4. Dați două exemple de reacții chimice în care carbonul își manifestă caracterul său reducător.

5.3. Clasificarea compușilor carbonului

> Dați exemple de substanțe organice cunoscute.

Compușii carbonului se pot clasifica în două mari grupe:
— compuși organici,
— compuși anorganici.

În clasa a VIII-a se vor studia numai compușii anorganici ai carbonului. Deoarece numărul compușilor organici este extrem de mare, aceștia vor fi studiați separat, în anii următori.

Compușii anorganici ai carbonului pot fi clasificați astfel:

Compuși anorganici ai carbonului ⟶ **compuși oxigenați**
- **oxizi** —
  - **CO monoxid de carbon**
  - **CO_2 dioxid de carbon**
- **acid** — **H_2CO_3 acid carbonic**
- **săruri** — **$M_2^n(CO_3)_n$ carbonați**

În toți compușii organici și anorganici, cu excepția monoxidului de carbon CO, carbonul este constant tetravalent.

5.4. Monoxidul de carbon CO

5.4.1. Starea naturală a monoxidului de carbon

Nu se găsește liber în natură. Dealtfel, monoxidul de carbon este un gaz toxic. Prezența lui în orice amestec gazos este periculoasă.

5.4.2. Obținerea monoxidului de carbon

În procedeul industrial se folosesc instalații speciale, cunoscute sub numele de *gazogene* sau *generatoare de gaz* (fig. 5.14). Cuptorul se încarcă cu cărbune (sau lemne), iar printr-o suflantă S se introduce un curent de aer puternic încălzit (1 000°—1 200°C). Ecuațiile reacțiilor care au loc în gazogen sînt următoarele:

în zona de ardere

$$\underset{\text{Carbon}}{C} + \underbrace{O_2 + 4N_2}_{\text{Aer}} = \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2\uparrow} + \underset{\text{Azot}}{4N_2\uparrow}$$

în zona de reducere

$$\underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} + \underset{\text{Carbon}}{C} = \underset{\text{Monoxid de carbon}}{2CO}$$

> Ce rol are carbonul în aceste reacții?

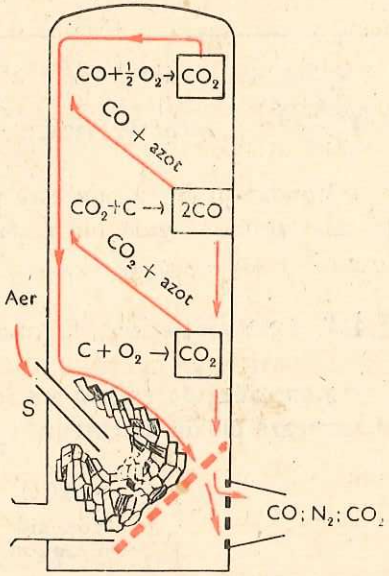


Fig. 5.14. Instalația industrială pentru obținerea monoxidului de carbon

Prin gura de ieșire a gazelor se evacuează un amestec de gaze cunoscut sub numele de *gaz de generator*. Acesta cuprinde 70% azot, 25% monoxid de carbon și 5% alte gaze.

Dacă în gazogen se introduce, în mod alternativ, un curent de aer cald și un curent de vapori de apă, se obține, tot în mod alternativ, gazul de generator și un amestec de CO și H_2 numit *gazul de apă*. Acesta din urmă cuprinde aproximativ 40% CO, rezultat în urma reacției, a cărei ecuație este:

$$\underset{\text{Carbon}}{C} + \underset{\text{Apă}}{H_2O_{(v)}} = \underbrace{CO + H_2}_{\text{Gaz de apă}}$$

> Gazul de generator și gazul de apă sînt folosite drept combustibili.

Interpretată ca o reacție redox, ecuația reacției chimice devine:

Oxidare (C → CO); Reducere (H_2O → H_2)

$$\underset{\text{Reducător}}{C} + \underset{\text{Oxidant}}{H_2O_{(v)}} = CO + H_2$$

> Stabiliți alte utilizări ale gazului de apă și ale gazului mixt, în funcție de compoziție.

În sfîrșit, introducînd concomitent curentul de aer cald și vaporii de apă se obține așa-numitul *gaz mixt*, care cuprinde aproximativ 20% CO.

5.4.3. Proprietățile fizice ale monoxidului de carbon

Monoxidul de carbon este un gaz incolor, inodor, cu densitatea relativă (*d*) aproximativ egală cu a aerului ($d = 0{,}967$) și greu solubil în apă.

5.4.4. Proprietățile chimice ale monoxidului de carbon

Monoxidul de carbon nu întreține arderea, dar arde cu flacără albastră și formează dioxid de carbon (v. demonstrația experimentală de la pag. 121).

$$\underset{\text{Monoxid de carbon}}{2CO} + \underset{\text{Oxigen}}{O_2} = \underset{\text{Dioxid de carbon}}{2CO_2}$$

Limbile albastre de flăcări produse uneori deasupra jăratecului se datoresc arderii monoxidului de carbon.

Monoxidul de carbon, CO, are un puternic caracter reducător.

Pe această importantă proprietate chimică se bazează folosirea monoxidului de carbon în industrie, ca agent reducător. Astfel, oxidul de fier (III) Fe_2O_3 este redus la fier metalic, conform ecuației:

$$\underset{\text{Monoxid de carbon}}{3CO} + \underset{\text{Oxid de fier}}{Fe_2O_3} = \underset{\text{Dioxid de carbon}}{3CO_2} + \underset{\text{Fier}}{2Fe}$$

> Reducerea oxizilor de fier cu CO își găsește aplicație la obținerea fontei.

5.4.5. Proprietățile fiziologice ale monoxidului de carbon

> Ce alte substanțe studiate anterior sînt toxice?

Monoxidul de carbon este un gaz toxic, datorită faptului că, în reacție cu hemoglobina din sînge, formează un compus cu stabilitate mare: carboxihemoglobina, care nu mai permite oxigenarea hemoglobinei. Intoxicările cu monoxid de carbon produc inițial dureri de cap, apoi amețeli, leșin și în final, moarte prin asfixiere.

A t e n ț i e! Intoxicatul cu monoxid de carbon va fi scos imediat în aer curat și, pînă la sosirea medicului, i se va face respirație artificială.

5.5. Dioxidul de carbon CO_2

Fig. 5.15. Formula electronică a dioxidului de carbon.

Fig. 5.16. Modelul moleculei de dioxid de carbon

5.5.1. Starea naturală a dioxidului de carbon

Dioxidul de carbon se găsește liber în atmosferă, în proporție de 0,03% și în apele carbogazoase.

Țara noastră este bogată în izvoare de ape minerale carbogazoase (v. pag. 114).

5.5.2. Obținerea dioxidului de carbon

5.5.2.1. Procedee industriale

Cele mai utilizate procedee industriale sînt următoarele:

— arderea cocsului în exces de aer

$$\underset{\text{Cocs}}{C} + \underset{\text{Oxigen}}{O_2} = \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2}$$

— descompunerea termică a calcarului (al cărui component principal este carbonatul de calciu), în cuptoare speciale de var (fig. 5.17):

$CaCO_3$	=	CaO	+	CO_2
Carbonat de calciu (calcar)		Oxid de calciu (var nestins)		Dioxid de carbon

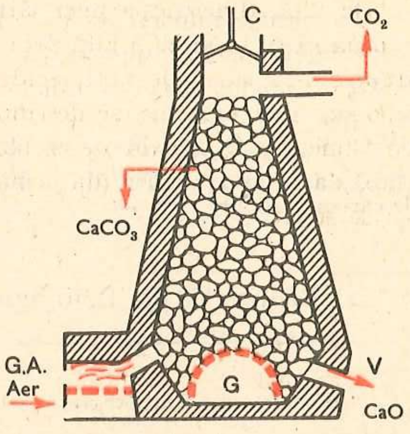


Fig. 5.17. Cuptorul de var

> Utilizînd informațiile din figura 5.17 și cunoștințele din clasa a VII-a (v. Obținerea oxizilor), stabiliți funcționarea cuptorului de var.

5.5.2.2. Metode de laborator

Procedeele industriale de obținere a dioxidului de carbon pot fi folosite și în laborator. Cea mai comodă și rapidă metodă constă însă în tratarea carbonaților cu acizi minerali.

Activitate independentă a elevilor

Tratați în trei eprubete diferite carbonat de sodiu, carbonat de calciu și carbonat de cupru cu acid clorhidric (fig. 5.18, **a**). Încercați natura gazului rezultat cu un chibrit aprins.

Ce observați?

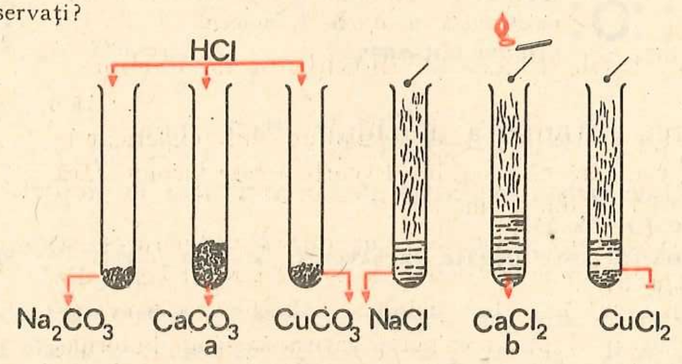


Fig. 5.18. Acțiunea acidului clorhidric asupra carbonaților

> Care este sarea de amoniu, la a cărei descompunere termică se degajă dioxid de carbon, alături de alte substanțe chimice?

Explicația fenomenelor și concluzii. Tratînd carbonații diferitelor metale cu acidul clorhidric, au loc reacții cu efervescență, în urma cărora se dezvoltă dioxid de carbon, iar în soluție rămîn clorurile respective (fig. 5.18, b).

De fapt, din reacția unei sări (carbonat) cu un acid (acidul clorhidric) ar urma să se formeze o altă sare (clorură) și un alt acid mai volatil (acidul carbonic). În cazul de față, acidul carbonic, fiind nestabil, se descompune imediat în dioxid de carbon și apă, așa cum rezultă din următoarele ecuații:

> Întrucît toți carbonații fac efervescență cu acizii, reacția este folosită la recunoașterea carbonaților.

Na_2CO_3	+	$2HCl$	=	$2NaCl$	+	H_2CO_3	→ $CO_2\uparrow$ Dioxid de carbon; → H_2O Apă
Carbonat de sodiu		Acid clorhidric		Clorură de sodiu		Acid carbonic	

sau $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$

$CaCO_3$	+	$2HCl$	=	$CaCl_2$	+	H_2CO_3	→ $CO_2\uparrow$; → H_2O
Carbonat de calciu		Acid clorhidric		Clorură de calciu		Acid carbonic	

$CuCO_3$	+	$2HCl$	=	$CuCl_2$	+	H_2CO_3	→ $CO_2\uparrow$; → H_2O
Carbonat de cupru		Acid clorhidric		Clorură de cupru		Acid carbonic	

5.5.3. Proprietățile fizice ale dioxidului de carbon

Observînd cu atenție gazul dezvoltat din experiențele anterioare se constată că dioxidul de carbon este incolor, fără gust (insipid) și fără miros (inodor).

Se lichefiază ușor, chiar la temperatura ordinară și se îmbuteliază sub presiune în cilindri de oțel, de tipul celor din figura 5.19. Dioxidul de carbon lichid se solidifică, prin evaporare bruscă, datorită faptului că temperatura sa scade puternic.

În stare solidă are aspect de zăpadă, fapt pentru care se numește *zăpadă carbonică*. Aceasta, la temperatură și presiune normală, se vaporizează fără să se topească, de aceea mai poartă și numele de *gheață uscată*.

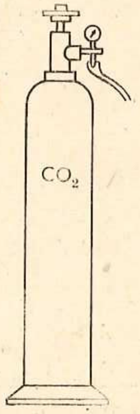


Fig. 5.19. Cilindru de oțel pentru dioxid de carbon lichid

Dioxidul de carbon are densitatea mai mare decît aerul ($d = 1,5$). Ca urmare, în spațiile în care sînt emanații naturale de dioxid de carbon, acesta se aglomerează în părțile cele mai coborîte.

Ce legătură stabiliţi între denumirea de gheaţă uscată şi comportarea dioxidului de carbon solid la încălzire?

Deoarece se lichefiază şi se solidifică cu uşurinţă, CO_2 se foloseşte în industria frigorifică (gheaţă uscată).

5.5.4. Proprietăţile chimice ale dioxidului de carbon

Cele mai importante proprietăţi chimice ale dioxidului de carbon se deduc experimental.

Activitate independentă a elevilor

Cu ajutorul unei instalaţii simple, ca cea din figura 5.20, se obţine dioxid de carbon, din carbonat de calciu $CaCO_3$ şi acid clorhidric HCl.

Gazul rezultat se culege întîi într-un cilindru, în care se găseşte o vergea metalică cu două lumînări aprinse (fig. 5.20, a), apoi se barbotează într-o eprubetă cu apă în care s-au adăugat 2—3 picături de turnesol (fig. 5.20, b). În încheiere se barbotează într-o eprubetă cu soluţie limpede de apă de var (fig. 5.20, c).

Ce se remarcă?

Ce proprietăţi chimice deduceţi din aceste experienţe?

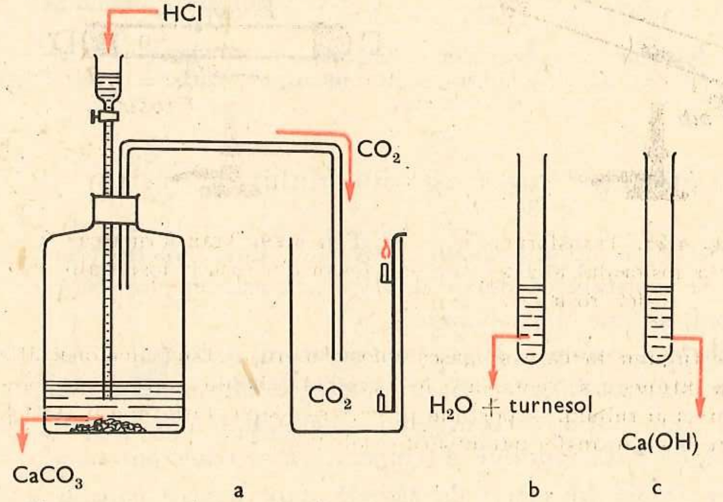


Fig. 5.20. Instalaţie pentru obţinerea dioxidului de carbon în laborator

Explicaţia fenomenelor. Concluzii. Din experienţele precedente se pot deduce următoarele proprietăţi chimice ale dioxidului de carbon:

— **nu arde şi nu întreţine arderea** (pe măsură ce umple cilindrul, lumînările se sting);

— **este anhidrida acidului carbonic, dizolvat în apă reacţionează cu aceasta şi formează acidul carbonic,** care colorează turnesolul în roz:

$$\underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} + \underset{\text{Apă}}{H_2O} \rightleftarrows \underset{\text{Acid carbonic}}{H_2CO_3}$$

Soluţia de acid carbonic are un slab caracter acid;

— **reacţionează cu bazele, formînd, ca orice oxid acid, sare şi apă.**

În reacţie cu hidroxidul de calciu precipită carbonatul de calciu, fapt dovedit prin tulburarea apei de var.

$$\underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} + \underset{\text{Hidroxid de calciu (apă de var)}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Carbonat de calciu}}{CaCO_3\downarrow} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

Deoarece nu arde şi nu întreţine arderea, CO_2 se foloseşte la stingerea incendiilor. Dispozitivul folosit este stingătorul de incendiu.

CO_2 se utilizează la obţinerea sifonului (apă carbogazoasă), datorită comportării sale faţă de H_2O.

Tulburarea apei de var constituie reacţia de recunoaştere a CO_2.

Teme de control

1. Se dă schema program indicată mai jos:

$$C + \begin{cases} a \longrightarrow CO \\ b \longrightarrow CO + H_2 \end{cases}$$

şi se cere: — să se specifice ce substanţe chimice corespund literelor *a* şi *b*;
— să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice;
— să se stabilească ce reprezintă de fapt schema dată.

2. Daţi exemple de reacţii în care carbonul şi monoxidul de carbon îşi manifestă caracterul reducător. Ce aplicaţii practice au aceste reacţii?

3. De ce carbonul şi monoxidul de carbon au caracter reducător, iar dioxidul de carbon nu este reducător?

4. Comparaţi comportarea SO_2, CO_2 şi SO_3 faţă de apă. Ce asemănări şi ce deosebiri constataţi?

5.6. Acidul carbonic H_2CO_3

Acid carbonic se găseşte în apele minerale carbogazoase. La noi în ţară staţiunile Borsec, Buziaş, Vatra Dornei etc. sînt renumite pentru izvoarele minerale carbogazoase.

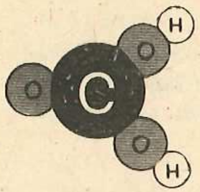


Fig. 5.21. Modelul moleculei de acid carbonic

În natură se găsesc mari cantități de carbonați, săruri ale acidului carbonic (v. mai jos).

Acidul carbonic nu s-a putut obține în stare pură. Se știe însă că, prin dizolvarea dioxidului de carbon în apă, se obține o soluție de acid carbonic. Acesta fiind nestabil, se descompune repede în dioxid de carbon și apă. Reacția care are loc este deci reversibilă (v. pag. 112).

5.7. Sărurile acidului carbonic, carbonații

Acidul carbonic este un acid dibazic, deci formează două tipuri de săruri:

— **carbonați neutri:** Na_2CO_3 carbonat neutru de sodiu,
$CaCO_3$ carbonat neutru de calciu,

— **carbonați acizi:**
$NaHCO_3$ carbonat acid de sodiu,
$Ca(HCO_3)_2$ carbonat acid de calciu.

> Scrieți formulele carbonaților acizi și neutri de potasiu și de magneziu.

În laborator carbonații se obțin fie prin barbotarea dioxidului de carbon în soluțiile hidroxizilor solubili: NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$ (v. mai sus), fie prin tratarea carbonaților solubili cu alte săruri.

Activitate independentă a elevilor

Într-o eprubetă, tratați soluție de carbonat de sodiu Na_2CO_3 cu soluție de clorură de bariu $BaCl_2$.

Ce remarcați?

Carbonatul de sodiu reacționînd cu clorura de bariu formează precipitatul de carbonat de bariu:

> Ce reacție ar avea loc între K_2CO_3 și $CaCl_2$?

$$\underset{\text{Carbonat de sodiu}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Clorură de bariu}}{BaCl_2} = \underset{\text{Carbonat de bariu}}{BaCO_3\downarrow} + \underset{\text{Clorură de sodiu}}{2NaCl}$$

Carbonații sînt substanțe solide, albe sau colorate. Carbonații neutri de sodiu și de potasiu și în general carbonații acizi ai celorlalte metale sînt solubili în apă. Ceilalți carbonați sînt greu solubili în apă.

Atît carbonații solubili, cît și cei insolubili reacționează cu acizii, degajînd dioxid de carbon. Aceasta constituie reacția de recunoaștere a carbonaților și o metodă de obținere în laborator a dioxidului de carbon.

Carbonații metalelor: cupru, calciu, magneziu etc. se descompun prin încălzire în dioxid de carbon și oxidul metalului respectiv (v. pag. 126):

> Scrieți ecuația reacției de descompunere termică a carbonatului de magneziu

$$CuCO_3 \xrightarrow{t°C} CuO + CO_2\uparrow$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{t°C} CaO + CO_2\uparrow$$

Cei mai importanți carbonați sînt: carbonatul de sodiu Na_2CO_3 și carbonatul de calciu $CaCO_3$. Aceștia vor fi prezentați și studiați în cadrul combinațiilor metalelor respective (v. paragrafele 7.3 și 8.2.3.).

> $CaCO_3$ este utilizat ca materie primă pentru obținerea varului nestins și a dioxidului de carbon.

Exerciții și probleme recapitulative

1) Cum se explică faptul că nemetalul carbon și semimetalul siliciu se găsesc în aceeași grupă cu metalele staniul și plumbul?

2) De ce carbonul ($Z=6$) are caracter electroneutru, iar oxigenul ($Z=8$) are caracter electronegativ?

3) În ce sens crește caracterul electronegativ al elementelor din perioada a II-a: de la carbon spre fluor, sau de la fluor spre carbon? Explicați răspunsul.

4) Se dă șirul transformărilor de mai jos:

$$C \longrightarrow CO \longrightarrow CO_2 \longrightarrow \begin{cases} H_2CO_3 \\ CaCO_3 \end{cases}$$

și se cere:
— să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice corespunzătoare,
— să se specifice condițiile în care au loc procesele chimice cuprinse în schemă,
— să se arate importanța practică a acestor procese.

5) Stabiliți în ce constau greșelile cuprinse în afirmațiile de mai jos:
— carbonul se găsește liber în natură sub forma dioxidului de carbon;
— oxizii carbonului sînt:
monoxidul de carbon CO; dioxidul de carbon CO_2; trioxidul de carbon CO_3;
— acidul carbonic H_2CO_3 este un acid tare, care poate fi folosit la obținerea acizilor: clorhidric, HCl, și sulfuric H_2SO_4.

6) Care din reacțiile de mai jos sînt posibile și care sînt imposibile:

$$C + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$
$$CO + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$
$$CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 + Cu \longrightarrow CuCO_3 + H_2\uparrow$$
$$CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

7) Stabiliți ce substanțe trebuie folosite în locul literelor *a*, *b*, *c* pentru a obține, pe lîngă alți produși, dioxid de carbon:

$$\left.\begin{array}{l} a \\ b + HCl \\ c + H_2SO_4 \end{array}\right] \xrightarrow{t°C} CO_2$$

Ce aplicații își găsesc aceste reacții?

5.8. Siliciul Si

5.8.1. Structura atomului de siliciu

Siliciul prezintă 3 izotopi (vezi tabelul 1.1), dintre care izotopul $^{A=28}_{Z=14}$Si în proporție de peste 92%.

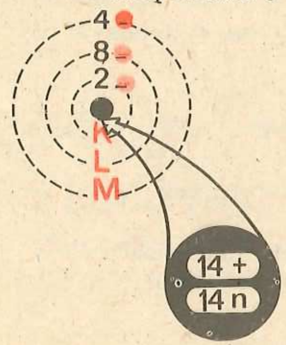


Fig. 5.22. Structura atomului de siliciu (Izotopul $^{28}_{14}Si$)

Fig. 5.23. Căsuța siliciului în sistemul periodic

Nucleul atomului acestui izotop cuprinde 14 protoni (14 sarcini pozitive) și 14 neutroni (fig. 5.22). Învelișul electronic cuprinde 14 electroni (14 sarcini negative), dintre care 2 sînt situați pe stratul *K*, 8 sînt situați pe stratul *L* și ceilalți 4 pe stratul *M* (fig. 5.23). Atomul de siliciu, avînd cel de-al 3-lea strat în curs de completare și 4 electroni pe ultimul strat, va fi situat în sistemul periodic în perioada a 3-a și grupa a IV-a principală.

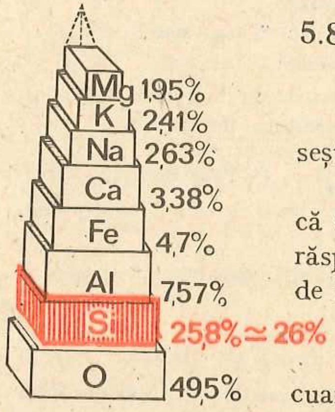


Fig. 5.24. Răspîndirea în natură a siliciului

5.8.2. Starea naturală a siliciului

Siliciul nu se găsește liber în natură, dar se găsește foarte răspîndit sub formă de compuși.

Din graficul reprezentat în figura 5.24 rezultă că este al doilea element (după oxigen) în ordinea răspîndirii în natură și că se găsește în proporție de 26% în scoarța pămîntului.

Compușii naturali cei mai frecvenți sînt:

— dioxidul de siliciu SiO_2 sub formă de nisip, cuarț, varietăți colorate etc. și

— silicații, dintre care feldspatul, mica și argila sînt cele mai cunoscute.

5.8.3. Proprietățile siliciului

5.8.3.1. Proprietăți fizice

Siliciul este o substanță solidă, cristalizată, cu luciu metalic, de culoare cenușie, dură (duritatea 7), casantă și insolubilă în apă și alți dizolvanți. Cea mai importantă proprietate fizică a siliciului este aceea de a fi semiconductor.

5.8.3.2. Proprietăți chimice

Proprietățile chimice ale siliciului cristalizat se aseamănă cu proprietățile diamantului, datorită faptului că prezintă aceeași structură cristalină. Fiecare atom de siliciu este legat prin patru covalențe de alți patru atomi de siliciu situați în colțurile unui tetraedru. Datorită acestei structuri, siliciul cristalizat este foarte puțin reactiv. Prin încălzire puternică reacționează cu clorul, oxigenul și carbonul și cu unele metale.

Astfel, la temperatura de 600° C siliciul arde în oxigen formînd dioxidul de siliciu:

$$\underset{\text{Siliciu}}{Si} + \underset{\text{Oxigen}}{O_2} = \underset{\text{Dioxid de siliciu}}{SiO_2}$$

La temperatura de 2 000°C reacționează cu carbonul formînd carbura de siliciu sau carborundul:

$$\underset{\text{Siliciu}}{Si} + \underset{\text{Carbon}}{C} = \underset{\text{Carbură de siliciu}}{SiC}$$

Siliciul este atacat cu ușurință de hidroxizii alcalini și trece în compuși mai stabili, silicați.

$$Si + 2NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2\uparrow$$

5.8.4. Utilizări ale siliciului

Siliciul, sub forma aliajului ferosiliciu, este folosit la fabricarea tolelor pentru tran.formatoare și a unor instalații antiacide.

Datorită legăturilor covalente mult mai slabe decît la carbon, siliciul în stare pură și în condiții obișnuite este un izolator, dar prin încălzire sau în condiții speciale devine bun conducător de electricitate.

> Proprietatea siliciului de a fi semiconductor este utilizată la fabricarea detectoarelor, rezistențelor și tranzistoarelor.

5.9. Clasificarea combinațiilor siliciului

Cele mai importante combinații ale siliciului sînt cuprinse în clasificarea de mai jos:

Combinații ale siliciului →
- **cu hidrogenul → silanii** →
  - **SiH_4 silanul**
  - **Si_2H_6 disilanul**
  - **Si_3H_8 trisilanul**
- **cu oxigenul** →
  - **→ oxizii** →
    - **SiO monoxidul de siliciu**
    - **SiO_2 dioxidul de siliciu**
  - **→ oxiacizii** →
    - **$(H_2SiO_3)_x$ acidul metasilicic sau $(SiO_2 \cdot H_2O)_x$**
    - **H_4SiO_4 acidul ortosilicic sau $SiO_2 \cdot 2H_2O$**

În combinațiile sale siliciul este constant tetravalent, cu excepția monoxidului de siliciu. Spre deosebire de carbon el nu poate forma duble legături cu alte elemente sau cu alți atomi de siliciu, și nici nu poate forma catene lungi de atomi de siliciu.

5.10. Dioxidul de siliciu

5.10.1. Starea naturală a dioxidului de siliciu

În natură dioxidul de siliciu se găsește atît în stare liberă cît și în componența multor roci.

Nisipul, cuarțul incolor (cristalul de stîncă) sau colorat (ametist-violet, citron-galben etc.) sînt doar cîteva exemple de stări naturale, cristalizate ale dioxidului de siliciu în natură.

5.10.2. Structura dioxidului de siliciu

Dioxidul de siliciu are o structură diferită de cea a dioxidului de carbon. Astfel, fiecare atom de siliciu este legat tetracovalent de patru atomi de oxigen (vezi fig. 5.25) și fiecare atom de oxigen se găsește între doi atomi de siliciu.

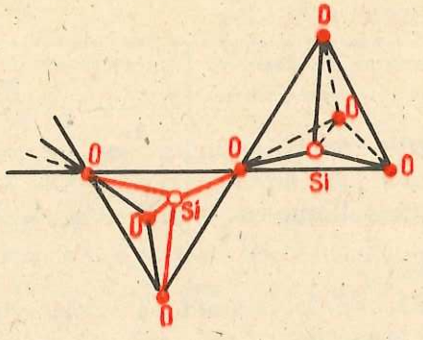


Fig. 5.25. Structura dioxidului de siliciu

Formula corectă este $(SiO_2)_n$ în care n prezintă valori foarte ridicate. Dioxidul de siliciu este deci un compus cu molecule uriașe.

5.10.3. Proprietățile fizice și chimice ale dioxidului de siliciu

Datorită structurii diferită de cea a dioxidului de carbon, dioxidul de siliciu prezintă proprietăți fizice și chimice complet diferite de cele ale anhidridei carbonice. Astfel, dioxidul de siliciu (cristalul de stîncă) este o substanță solidă, cristalizată, incoloră, cu temperatură de topire foarte ridicată (1650°) și transparentă pentru radiații ultraviolete.

> Cuarțul pur și transparent este utilizat la fabricarea lentilelor și prismelor pentru lumina ultravioletă.

Sub aspect chimic dioxidul de siliciu se comportă ca anhidrida acidului silicic, dar nu reacționează cu apa.

Este foarte rezistent la agenții chimici datorită structurii macromoleculare și la temperatură obișnuită este atacat numai de acidul fluorhidric.

> Gravarea sticlei se face cu HF și se bazează pe proprietatea SiO_2 de a reacționa cu acest acid.

5.10.4. Alte utilizări ale dioxidului de siliciu

Nisipul se folosește la preparatul mortarului, a sticlei, porțelanului și cimentului.

Sticla de cuarț prezintă un coeficient de dilatare de 18 ori mai mic decît cel al sticlei obișnuite și de aceea este utilizată la fabricarea vaselor de sticlă incasabile la variații mari de căldură.

5.11. Sticla. Produsele ceramice

5.11.1. Sticla

Definiție. Compoziție. Sticla obișnuită este un amestec omogen solid, amorf și transparent de dioxid de siliciu și silicați de sodiu și calciu. Compoziția aproximativă a acestui amestec se poate reprezenta în două moduri, și anume:

a) $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$

b) $Na_2SiO_3 \cdot CaSiO_3 \cdot 4SiO_2$; rezultă că sticla obișnuită este de fapt silicat dublu de sodiu și calciu.

Obținerea sticlei. Pentru obținerea sticlei obișnuite se folosesc drept materii prime: — nisipul de cuarț (SiO_2),
— sodă calcinată (Na_2CO_3),
— calcar ($CaCO_3$).

Acestea se încălzesc în cuptoare speciale pînă la topire, apoi masa topită este prelucrată pentru obținerea obiectelor dorite.

Proprietățile sticlei. Sticla este o substanță solidă, transparentă, dură, insolubilă în apă și izolatoare sub aspect termic și electric. Fiind un amestec de substanțe, nu are punct de topire definit. Prin încălzire se înmoaie și la 1400°C devine lichidă.

> Această proprietate este utilizată la prelucrarea sticlei care are loc la cald prin suflare, presare sau turnare.

În stare lichidă este bună conducătoare de electricitate.

Sub aspect chimic sticla este atacată de bazele alcaline și de acidul fluorhidric.

> Acțiunea HF asupra sticlei este utilizată la gravarea acesteia.

Se cunosc mai multe varietăți de sticlă.

Cele mai importante varietăți de sticlă, compoziția, proprietățile și utilizările acestora sînt prezentate în tabelul 4.7.*

Tabelul 4.7

Varietăți de sticlă	Compoziție	Proprietăți specifice	Utilizări
Sticla de potasiu	$K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$	Rezistență termică și chimică mare	Vase de laboratoare
Sticla Jena	$K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$ cu adaosuri de Al_2O_3	Rezistență la variații mari de temperatură	Vase de laborator, tuburi pentru termometre, manometre, areometre etc.
Cristalul	$K_2O \cdot PbO_2 \cdot 6SiO_2$	Putere de refracție și densitate mare	Obiecte de artă și lentile

* Datele din tabelele 4.7 și 4.8 nu trebuie reținute. Ele sînt introduse doar ca material informativ.

(Continuare) **Tabelul 4.7**

Sticle colorate	Sticlă obișnuită cu adaosuri: $CaO \cdot Al_2O_3$ → albastră Cr_2O_3 → verde Cu_2O → roșie MnO_2 → violetă $CdSO_4$ → galbenă	Substanțe solide, transparente, colorate	Lucrări ornamentale

În Republica Socialistă România sticla pentru geamuri se fabrică la Mediaș, Scăieni și Tîrnăveni, iar cea pentru alte diverse articole la Cluj, Turda, Mediaș și Azuga.

5.11.2. Produsele ceramice

Produsele ceramice sînt materiale obținute prin modelarea și arderea în cuptoare speciale a argilei frămîntate cu apă sau a argilei amestecate cu alte substanțe naturale sau auxiliare.

Amestecul obținut prin frămîntarea argilei cu apă prezintă o creștere a volumului și a plasticității. Din masa plastică se fasonează obiectul dorit, care ulterior se usucă și apoi se arde în cuptoare speciale.

Cele mai importante varietăți de produse ceramice sînt cuprinse în tabelul 4.8.*

Tabelul 4.8

Produsul ceramic	Obținere		Proprietăți și utilizări
	Materii prime utilizate	Fazele procesului tehnologic	
Cărămidă și țiglă	Argilă și nisip	Se face o pastă din materiile prime și apă, care se toarnă în forme. Se usucă și se arde la 800°C	Substanță solidă de culoare roșie-cărămizie. Se utilizează în construcții
Faianță	Caolin, feldspat și nisip	Materiile prime se amestecă cu apă, pasta se toarnă în forme de ghips și se arde în cuptoare speciale. Obiectele obținute se smălțuiesc și se ard pentru a doua oară la 1000°C	Substanță solidă, poroasă cu una sau ambele fețe smălțuite. Se utilizează în construcții și la fabricarea obiectelor casnice, de laborator și de artă
Porțelan	Caolin, feldspat și cuarț cu adaosuri de cretă și gips	Se amestecă materiile prime cu apă și se ard. Obiectele se supun celei de a doua operații de ardere la 1200°C	Substanță solidă, albă, dură și translucidă. Produs ceramic fin, utilizat la fabricarea veselei, a unor obiecte de laborator și electrotehnice

* Vezi nota din pagina 136

La noi în ţară cărămizile pline, presate, ţiglele şi corpurile ceramice pentru planşee, acoperişuri, podele, sînt produse la Roman, Zalău, Jimbolia, Lugoj, Iaşi, Ţîndărei, Bucureşti (Ceşarom) etc.

Faianţă se produce la Bucureşti, de către fabricile „Cesarom" şi „7 Noiembrie", la Cluj şi la Lugoj; iar porţelan se fabrică la Cluj, Bucureşti, Lugoj, Bucov, Curtea de Argeş, Sighişoara şi Turda.

Exerciţii recapitulative

1) Comparaţi structura atomilor de siliciu şi carbon. Ce proprietăţi comune decurg din configuraţiile electronice ale celor doi atomi?

2) Ştiind că siliciul are o reţea cristalină similară diamantului stabiliţi proprietăţile comune ale siliciului şi diamantului.

3) De ce cuarţul se utilizează la fabricarea unor ustensile de laborator, ca de exemplu: creuzete, pahare, tuburi etc.?

4) Citiţi cu atenţie afirmaţiile de mai jos şi stabiliţi care sînt corecte şi care sînt incorecte.

Argumentaţi alegerea făcută.

— Dioxidul de siliciu se comportă ca anhidrida acidului silicic.
— Dioxidul de siliciu reacţionează direct cu apa şi formează acidul silicic.
— Dioxidul de siliciu este atacat cu uşurinţă de oxiacizii tari ca HNO_3 şi H_2SO_4.
— Dioxidul de siliciu este atacat numai de acidul fluorhidric.

5) Completaţi şirul orizontal şi coloanele verticale din figura 5.26, după indicaţiile următoare:

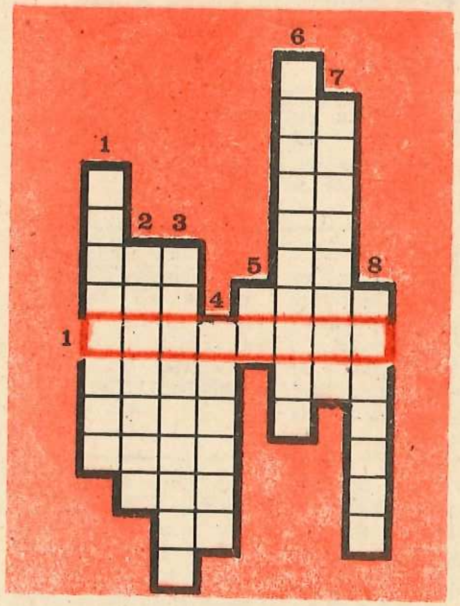


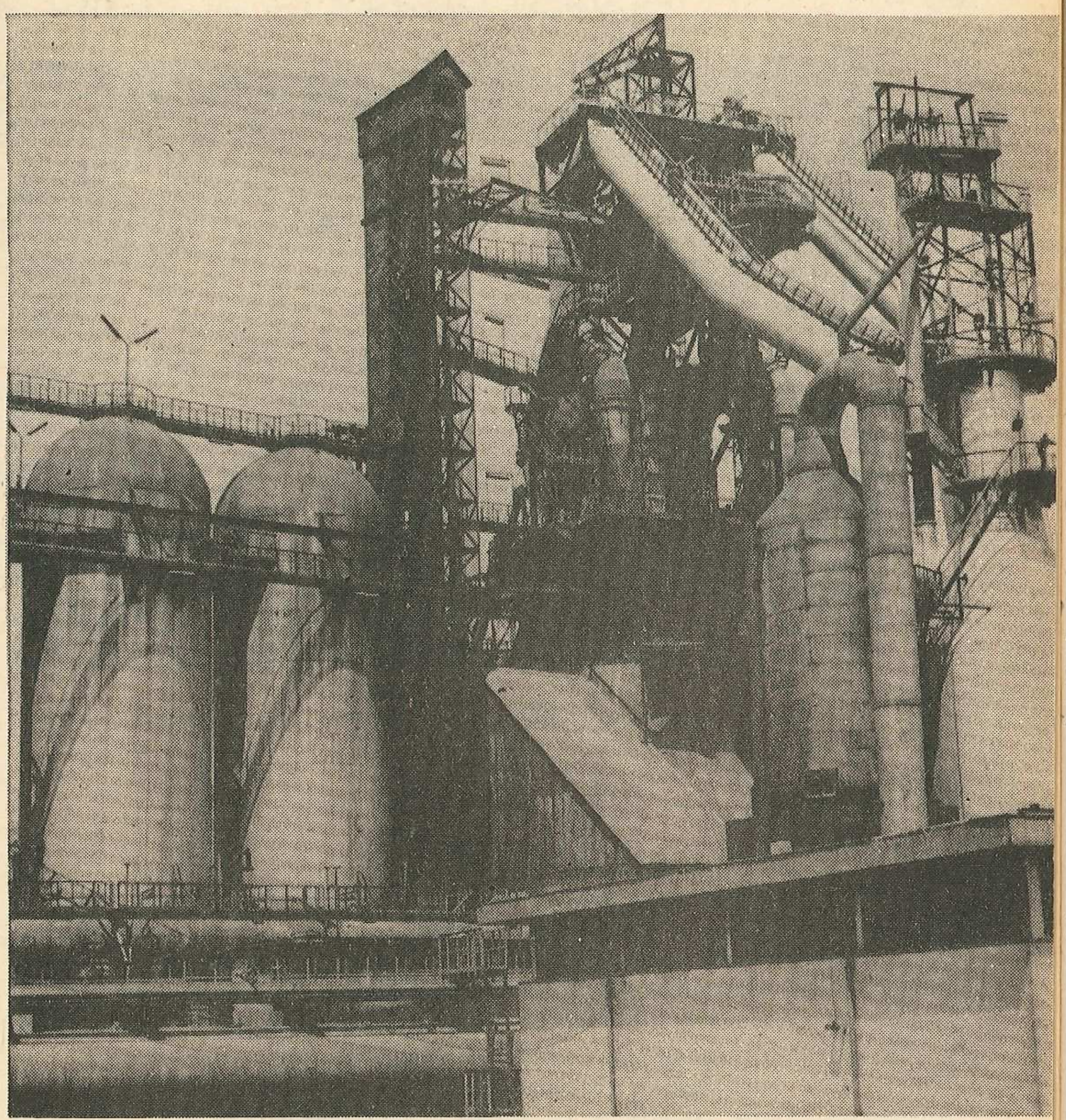
Fig. 5.26. Rebus chimic

(Se vor folosi denumirile articulate ale elementelor.)

Orizontal 1. Primul element al grupei a IV-a principală

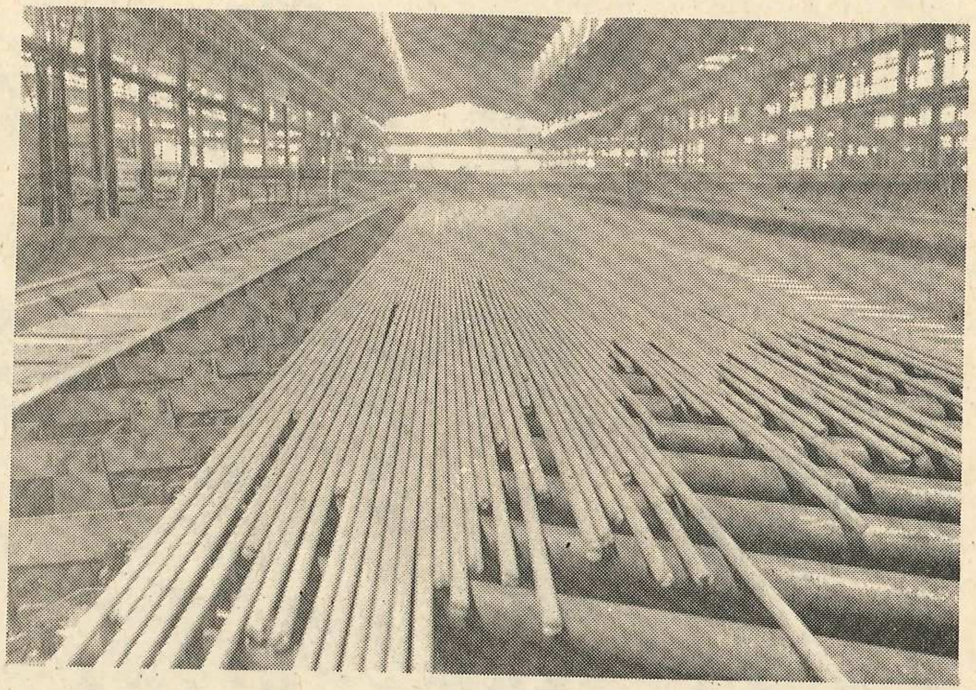
Vertical 1. Element cu proprietăţi asemănătoare carbonului, dar cu caracter semimetalic.
2. Metal folosit la cositoritul vaselor de cupru.
3. Element situat la mijlocul grupei a IV-a principală.
4. Singurul nemetal lichid.
5. Formula unicului compus al carbonului, în care acesta are covalenţa 2.
6. Element situat în aceeaşi perioadă cu carbonul, dar în grupa a V-a principală.
7. Gaz incolor, care întreţine arderea şi se găseşte în aer.
8. Elementul cu caracterul cel mai electronegativ.

II Metale



Vedere de la Combinatul Siderurgic Hunedoara

6 Caractere generale ale metalelor



Laminorul de profile mijlocii și benzi de la Combinatul Siderurgic Hunedoara

6.1. Poziția metalelor în sistemul periodic

După proprietățile fizice și chimice, elementele se împart în două mari categorii: metale și nemetale.

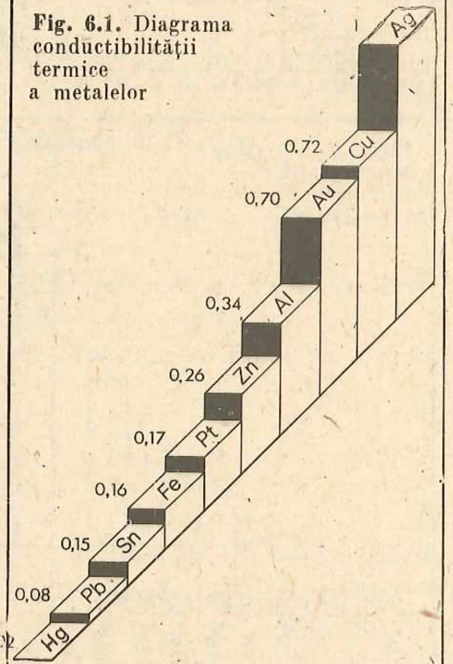
Metalele sînt cele mai numeroase elemente. Grupele principale I și II, precum și grupele secundare conțin numai metale. În grupele principale III, IV, V și VI există atît elemente cu caracter nemetalic (la începutul grupei) cît și elemente cu caracter metalic (la sfîrșitul grupei v. fig. 1.7).

Cele două clase de elemente se deosebesc prin proprietățile lor caracteristice. Totuși, trecerea de la metale la nemetale se face lent. Elementele care prezintă atît proprietăți de nemetal cît și de metal sînt denumite semimetale (siliciul, germaniul, stibiul și elementele din imediata lor vecinătate).

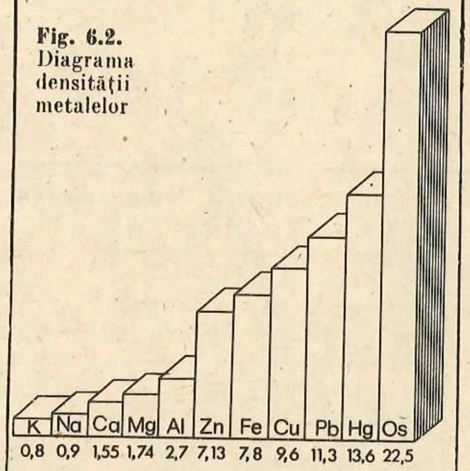
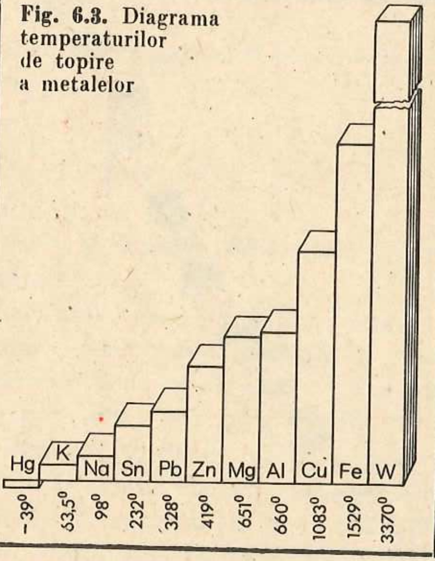
6.2. Proprietățile fizice ale metalelor

Analizînd comparativ proprietățile cunoscute din viața de toate zilele ale aluminiului, cuprului, fierului, cărbunelui, sulfului, oxigenului și hidrogenului, pot fi deduse principalele proprietăți fizice caracteristice metalelor, care le diferențiază pe acestea de nemetale (tabelul 6.1).

Tabelul 6.1

Nr crt	Proprietatea fizică comparată	Metalele	Nemetalele
1.	Starea de agregare la temperatura obișnuită (condiții normale)	Sînt solide, cu excepția mercurului Hg, care este lichid	Se prezintă sub toate cele trei stări de agregare: gaze (O_2, H_2, N_2, Cl_2 etc.); lichid (Br_2); solide (S, C, P, I etc.)
2.	Aspectul	Prezintă luciu metalic datorită reflexiei luminii pe suprafața metalică	Sînt mate, nu reflectă razele luminoase
3.	Culoarea	Se împart în: — argintii (Ag, Sn, Al etc.) — colorate: galben (Au), roșiatic (Cu)	Marea majoritate sînt colorate
4.	Conductibilitatea termică și electrică	**Fig. 6.1.** Diagrama conductibilității termice a metalelor 	Nu conduc căldura și electricitatea. Excepție face grafitul, care este conducător electric.

Tabelul 6.1 (continuare)

Nr crt	Proprietatea fizică comparată	Metalele	Nemetalele
		Sînt bune conducătoare de căldură și electricitate. Argintul, cuprul, aurul și aluminiul conduc cel mai bine căldura și electricitatea (fig. 6.1).	
5.	Densitatea	Variază în limite foarte largi Se împart în două categorii: — ușoare: (densitatea mai mică decît 5 g/cm³) — grele: (densitatea mai mare decît 5 g/cm³) (fig. 6.2) **Fig. 6.2.** Diagrama densității metalelor 	Densitatea gazelor se raportează la aer (densitate relativă), iar cea a lichidelor și solidelor la apă.
6.	Temperatura de topire	**Fig. 6.3.** Diagrama temperaturilor de topire a metalelor 	

Tabelul 6.1 (continuare)

Nr crt	Proprietatea fizică comparată	Metalele	Nemetalele
6.	Temperatura de topire	Variază în limite largi Metalele grele au puncte de topire mai ridicate decît cele ușoare (fig. 6.3)	
7.	Solubilitatea	Sînt insolubile în apă și solvenți organici. În topitură, metalele se dizolvă unele în altele (prin răcire se obțin aliajele, amestecuri de metale în stare solidă).	Au solubilitate foarte diferită, atît în apă, cît și în solvenți organici.

6.3. Proprietățile mecanice ale metalelor

Imaginați alte moduri de reprezentare grafică privind variația unor proprietăți ale metalelor.

Proprietățile mecanice ale metalelor sînt proprietăți care caracterizează comportarea acestora sub acțiunea forțelor exterioare sau a șocurilor.

Cele mai importante caracteristici mecanice ale metalelor sînt: rezistența, plasticitatea, duritatea.

6.3.1. Rezistența

Activitate independentă a elevilor

Într-un mojar încercați rezistența la sfărîmare a unor bucăți de cărbune și de metal. Ce observați?

Experiența dovedește că metalul supus la aceeași presiune ca și cărbunele, nu suferă modificări sesizabile.

Spre deosebire de nemetale, metalele nu sînt casante (rezistă la șocuri, nu se sfărîmă).

6.3.2. Plasticitatea

Cunoașteți o prelucrare a oțelului pe baza plasticității?

Metalele pot suferi deformări fără a se rupe (sînt plastice). Plasticitatea metalelor se poate manifesta în două feluri:

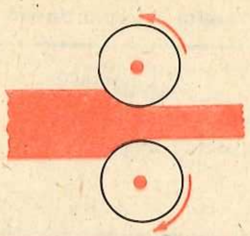


Fig. 6.4. Principiul laminorului

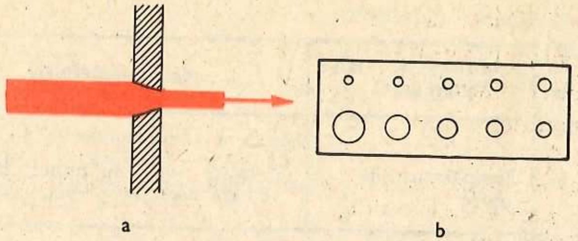


Fig. 6.5. Principiul filierei

— maleabilitate, proprietatea de a putea fi trase în foi, prin presare, cu ajutorul laminorului (fig. 6.4);

— ductilitate, proprietatea de a putea fi trase în fire cu ajutorul filierelor (fig. 6.5).

Plasticitatea crește o dată cu temperatura, motiv pentru care prelucrarea metalelor se face la cald.

6.3.3. Duritatea

Duritatea metalelor este foarte diferită; întîlnim metale moi (metalele alcaline), dar și foarte dure (cromul Cr, wolframul W etc.).

Duritatea substanțelor chimice se exprimă în raport cu diamantul, căruia i se atribuie valoarea 10 (fig. 6.6).

> Numiți cel puțin un metal, care, fiind foarte moale, poate fi tăiat cu cuțitul.

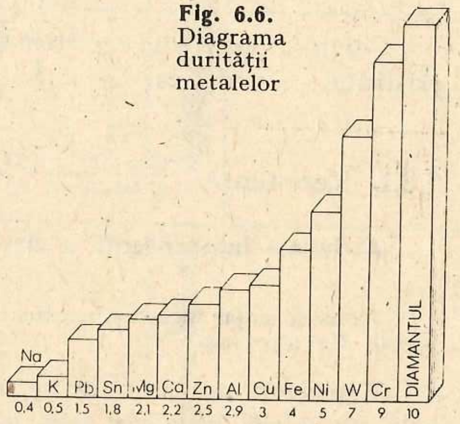


Fig. 6.6. Diagrama durității metalelor

6.4. Proprietățile chimice ale metalelor

6.4.1. Generalități

Comportarea chimică deosebită a metalelor de cea a nemetalelor se datorește configurației învelișului electronic exterior a atomilor respectivi.

Din capitolul 1 se știe că atomii celor mai multe metale conțin maximum trei electroni în stratul de valență (metalele alcaline 1 e^-, metalele alcalino-pămîntoase 2e^-, aluminiul 3e^-, metalele din grupele secundare 1—2 e^-).

Datorită numărului mic de electroni de pe ultimul strat, metalele au un puternic caracter electropozitiv. Atomii metalelor în reacție cu elementele electronegative, cedează electroni formînd ioni pozitivi (v. pag. 13). Deci, metalele sînt reducători.

> Ce tip de legătură se stabilește între metale și elemente cu caracter electronegativ?

Procesele de ionizare ale metalelor din grupele I, II și III pot fi exprimate sub formă generală în modul următor:

$M\cdot \longrightarrow M^{+1} + 1e^-$ sau $M^{I} \longrightarrow M^{+} + e^-$

(Atom metalic monovalent → Ion metalic monovalent)

$M: \longrightarrow M^{2+} + 2e^-$ sau $M^{II} \longrightarrow M^{2+} + 2e^-$

(Atom metalic divalent → Ion metalic divalent)

$\dot{M}: \longrightarrow M^{3+} + 3e^-$ sau $M^{III} \longrightarrow M^{3+} + 3e^-$

(Atom metalic trivalent → Ion metalic trivalent)

> Particularizați cazurile generale pentru următorii atomi: K, Ca, Al.

Variația caracterului electrochimic în grupele principale este indicată în figura 6.7 prin săgeți. Figura reprezintă schematic forma scurtă a sistemului periodic, din care lipsesc hidrogenul, heliul și grupa gazelor rare.

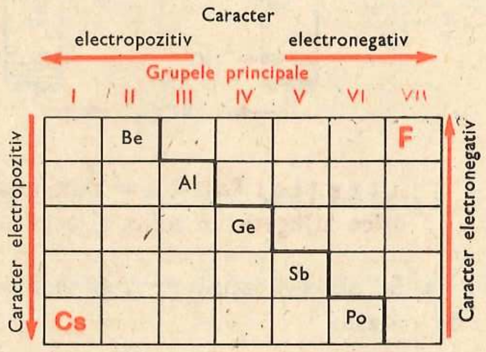


Fig. 6.7. Variația caracterului electrochimic al elementelor

Concluzii

— electrovalența metalelor este pozitivă și egală cu numărul electronilor cedați; egală deci cu numărul grupei;

— caracterul electropozitiv crește în grupă de sus în jos (cesiul Cs este cel mai electropozitiv element);

— caracterul electronegativ scade în grupă de sus în jos (fluorul F este elementul cu caracterul electronegativ cel mai puternic).

Metalele reacționează atît cu substanțele simple, cît și cu substanțele compuse.

6.4.2. Reacția metalelor cu halogenii

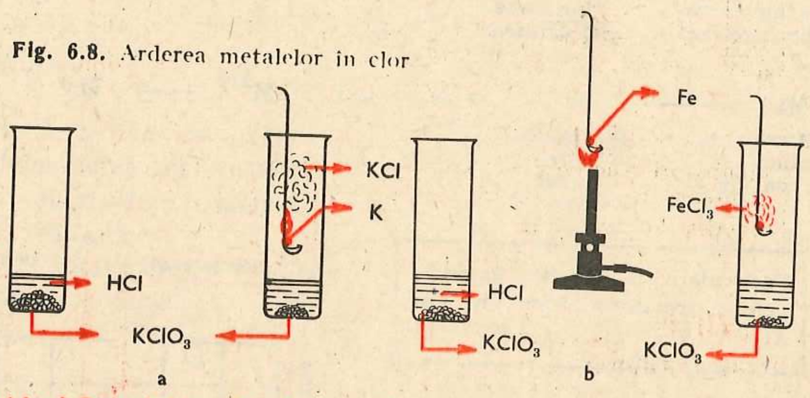
Demonstrație experimentală

În trei cilindri acoperiți se prepară clor, la rece, din clorat de potasiu și acid clorhidric.

Atenție! Nu inspirați gazul dezvoltat, întrucît este toxic.

În primul cilindru se introduce într-o lingură de ars o bucată mică de potasiu, curățată de stratul de oxid (fig. 6.8,a)

Fig. 6.8. Arderea metalelor în clor



Atenție! Potasiul se mînuiește cu foarte multă precauție, evitîndu-se orice atingere cu mîna și contactul cu apa.

Se observă aprinderea potasiului și formarea unui fum alb de clorură de potasiu.

$$\underset{\text{Potasiu}}{2K} + \underset{\text{Clor}}{Cl_2} = \underset{\text{Clorură de potasiu}}{2KCl}$$

Atenție! Imediat după terminarea unei experiențe se introduce cilindrul folosit sub nișă. Toată sticlăria utilizată se va spăla după încheierea orei.

În cel de-al doilea cilindru se introduce o lingură de ars cu pilitură de fier adusă la incandescență.

Fierul arde în clor cu scîntei strălucitoare (fig. 6.8,b), formînd un fum brun-roșcat, datorită clorurii de fier (III) $FeCl_3$ rezultate:

$$\underset{\text{Fier}}{2Fe} + \underset{\text{Clor}}{3Cl_2} = \underset{\text{Clorură de fier (III)}}{2FeCl_3}$$

În ultimul cilindru se introduce o foiță de cupru încălzită în prealabil pînă la roșu.

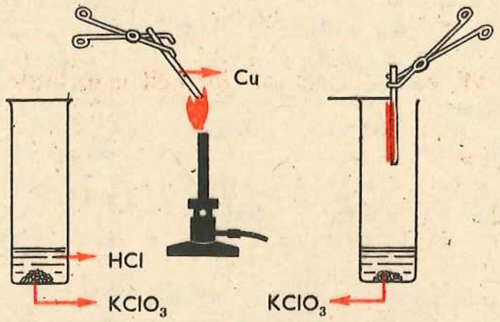


Fig. 6.8, c. Arderea cuprului în clor

În atmosferă de clor cuprul își menține incandescența (fig. 6.8,c). După reacție, soluția din cilindru se colorează în verde, din cauza picăturilor de clorură de cupru $CuCl_2$ care se desprind de pe foița de cupru și cad în cilindru:

Comparați reactivitatea chimică a elementelor K, Fe, Cu, în funcție de reacțiile lor cu clorul.

$$\underset{\text{Cupru}}{Cu} + \underset{\text{Clor}}{Cl_2} = \underset{\text{Clorură de cupru (II)}}{CuCl_2}$$

Teme de control

1. Știind că clorurile metalelor (cu puține excepții) sînt compuși ionici se cere:

a) Scrierea ecuațiilor proceselor de formare a ionilor prin transfer de electroni.

b) Care element se oxidează și care se reduce?

c) Ce caracter are metalul?

2. Ați observat din experiențele realizate de profesor, ceea ce este ilustrat și pe figurile 6.8. a, b și c, că metalele ard în clor fără a mai fi necesară încălzirea amestecului de reacție. Se cere:

a) Ce fel sînt, din punct de vedere termochimic, reacțiile de combinare a metalelor cu clorul?

b) Scrieți ecuațiile termochimice.

6.4.3. Reacțiile metalelor cu oxigenul, sulful, apa, acizii și sărurile

Demonstrație experimentală

> Cum variază reactivitatea în grupa I principală a sistemului periodic?

Se așază pe două sticle de ceas o bucată de sodiu, respectiv una de potasiu proaspăt tăiate și perfect curățate de stratul de oxid (fig. 6.9). După 1–2 minute potasiul se aprinde, iar sodiul fumegă.

Fig. 6.9. Arderea sodiului și potasiului în aer

În ambele cazuri se formează oxizi:*

$4K$	+	O_2	=	$2K_2O$
Potasiu		Oxigen		Oxid de potasiu
$4Na$	+	O_2	=	$2Na_2O$
Sodiu		Oxigen		Oxid de sodiu

Activitate independentă a elevilor

Tema 1: Arderea metalelor în aer

Sarcini de lucru. Presărați pulberi metalice (Zn, Fe, Cu, Mg) în flacăra unui bec (fig. 6.10). Ce observați? Confruntați observațiile cu informațiile din figură.

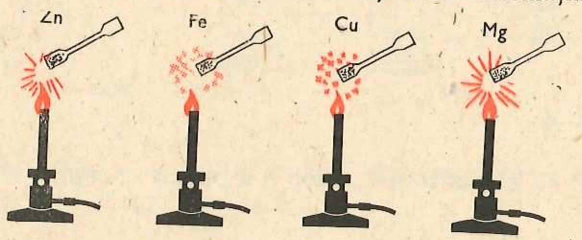


Fig. 6.10. Arderea metalelor în aer

Tema 2: Reacția metalelor cu sulful

Sarcini de lucru. Plasați la cele patru colțuri ale azbestului unei site cantități mici din următoarele amestecuri stoechiometrice (Fe + S, Al + S, Zn + S, Mg + S). Încălziți puternic sita (fig. 6.11). Ce observați?

Atenție! Nu stați aplecați deasupra sitei. Reacțiile sînt însoțite de ușoare explozii și porțiuni incandescente din amestec se împrăștie în jur.

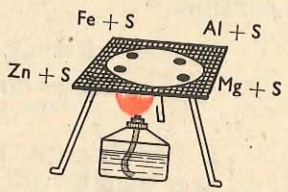


Fig. 6.11. Reacția de combinare a metalelor cu sulful

* În timpul arderii sodiului și potasiului se formează și alți oxizi, pe care îi veți studia în anii superiori.

Tema 3: Reacția metalelor cu apa

Sarcini de lucru. Urmăriți experiențele executate de profesor. Într-un cristalizor cu apă se introduce o bucată de potasiu, iar în altul, o bucată de sodiu. Se acoperă fiecare cristalizor cu o pîlnie de sticlă (fig. 6.12, a).

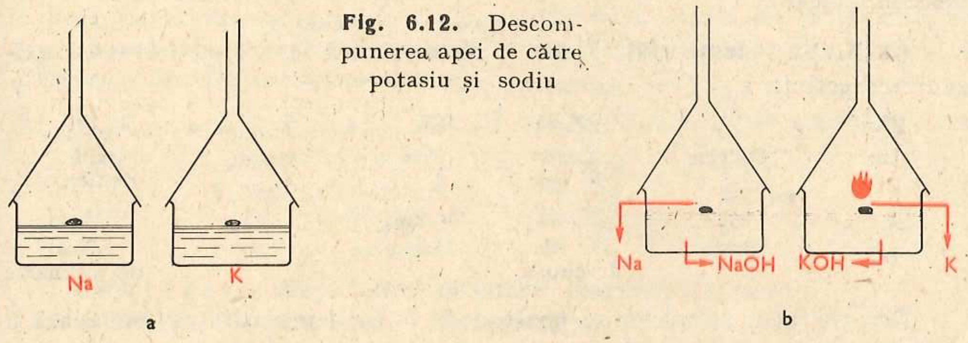


Fig. 6.12. Descompunerea apei de către potasiu și sodiu

Atenție! Respectați indicațiile anterioare referitoare la manipularea sodiului și potasiului.

După terminarea reacțiilor încercați acțiunea soluției asupra indicatorilor, folosind fie hîrtie roșie de turnesol, fie soluție alcoolică de fenolftaleină. Ce remarcați? Corespund observațiile făcute cu informațiile din figura 6.12, b?

Tema 4: Reacția metalelor cu acizii

> În ce tip de reacție se încadrează reacțiile dintre metale și apă? Dar cele dintre metale și acizi?

Sarcini de lucru. Turnați soluție de acid clorhidric în trei eprubete conținînd granule de zinc, cuie de fier și sîrmă de cupru (fig. 6.13, a). Aprindeți gazul care se degajă. Ce observați?

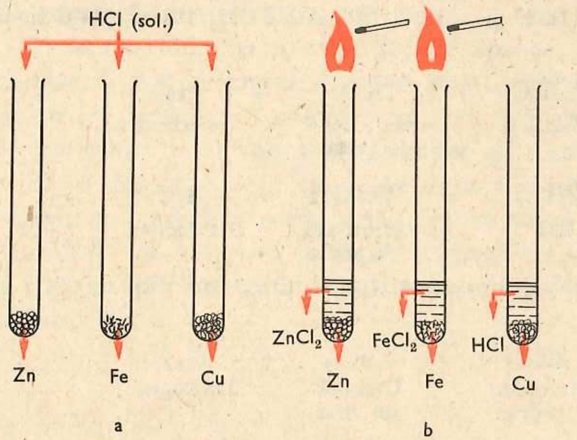


Fig. 6.13. Acțiunea acizilor asupra metalelor

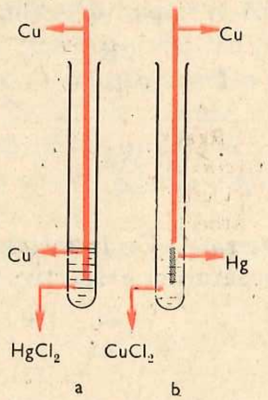


Fig. 6.14. Reacția dintre cupru și clorură de mercur

Confruntați produșii rezultați cu cei indicați în figura 6.13,b.

Tema 5: Reacția metalelor cu sărurile

Sarcini de lucru. Introduceți o sîrmă de cupru în soluție incoloră de clorură de mercur (II) (fig. 6.14,a). Ce observați?

Confruntați observațiile voastre cu informațiile din figura 6.14,b. Ați regăsit produșii indicați?

Explicația fenomenelor. *Tema 1.* Metalele ard în aer cu formarea oxizilor respectivi:

$2Zn$	+	O_2	=	$2ZnO$;
Zinc		Oxigen		Oxid de zinc

$3Fe$	+	$2O_2$	=	Fe_3O_4
Fier		Oxigen		Oxid de fier

$2Cu$	+	O_2	=	$2CuO$;
Cupru		Oxigen		Oxid de cupru

$2Mg$	+	O_2	=	$2MgO$
Magneziu		Oxigen		Oxid de magneziu

Reactivitatea metalelor se poate deduce după intensitatea luminoasă a scînteilor (magneziul arde cu lumină orbitoare, zincul cu scîntei alb-verzui, fierul cu scîntei galbene și cuprul cu scîntei galben-roșcate).

> Aranjați elementele Fe, Cu, Zn, Mg în ordinea reactivității lor chimice.

Tema 2. Amestecurile de metal și sulf se aprind în ordinea reactivității metalului formînd sulfurile respective:

Mg	+	S	=	MgS
Magneziu		Sulf		Sulfură de magneziu

Zn	+	S	=	ZnS;
Zinc		Sulf		Sulfură de zinc

$2Al$	+	$3S$	=	Al_2S_3
Aluminiu		Sulf		Sulfură de aluminiu

Fe	+	S	=	FeS
Fier		Sulf		Sulfură de fier

Tema 3. Metalele alcaline descompun apa cu degajare de hidrogen. Acesta se aprinde și arde cu flacără violetă în vapori de potasiu și cu flacără galbenă în vapori de sodiu.

$2K$	+	$2H_2O$	=	$2KOH$	+	$H_2\uparrow$
Potasiu		Apă		Hidroxid de potasiu		Hidrogen

$2Na$	+	$2H_2O$	=	$2NaOH$	+	$H_2\uparrow$
Sodiu		Apă		Hidroxid de sodiu		Hidrogen

Tema 4. Unele metale (Zn, Fe) substituie hidrogenul din acizi cu formarea sărurilor respective:

Zn	+	$2HCl$	=	$ZnCl_2$	+	$H_2\uparrow$
Zinc		Acid clorhidric		Clorură de zinc		Hidrogen

Fe	+	$2HCl$	=	$FeCl_2$	+	$H_2\uparrow$
Fier		Acid clorhidric		Clorură de fier (II)		Hidrogen

Efervescența puternică în cazul zincului și mai scăzută în cazul fierului indică o scădere a reactivității acestor metale. Cuprul nu substituie hidrogenul din hidracizi (v. Acidul clorhidric).

> Cunoașteți o reacție chimică în care cuprul este scos dintr-o sare de un alt element? Scrieți ecuația acestei reacții.

Tema 5. Sîrma cu cupru, în urma unei reacții de substituție, s-a acoperit cu un strat argintiu de mercur. Soluția s-a colorat în verde datorită clorurii de cupru formate:

Cu	+	$HgCl_2$	=	$CuCl_2$	+	Hg
Cupru		Clorură de mercur (II)		Clorură de cupru (II)		Mercur

Concluzii. Majoritatea metalelor reacționează cu:
— clorul și formează clorurile respective,
— oxigenul și formează oxizii respectivi,
— sulful și formează sulfurile respective,
— apa și formează hidroxizi sau oxizi,
— acizii și formează sărurile acidului respectiv,
— săruri și formează noi săruri.

Teme de control

1. a) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice experimentate, indicînd transferul de electroni.

b) Ce rol joacă metalul? Argumentați răspunsul.

c) Metalul are aceeași comportare și față de substanțe compuse (de ex.: apă, acizi)? Motivați răspunsul.

2. Se descompune o cantitate de apă cu un mol de potasiu. Aceeași cantitate de apă se tratează cu un mol de sodiu. Reacția avînd loc pînă la consumarea metalului în fiecare caz, se cere: care metal eliberează o cantitate mai mare de hidrogen? Răspundeți pe bază de calcule chimice.

3. Se descompune o cantitate de apă cu 1 gram de potasiu și aceeași cantitate cu 1 gram de sodiu pînă la consumarea completă a fiecărui metal. Ce cantitate de hidrogen se obține în fiecare caz în parte?

Comparați rezultatele cu cele obținute la tema nr. 2. De ce sînt diferite rezultatele?

6.5. Seria de activitate

Din lecția precedentă rezultă că metalele au o reactivitate chimică diferită. Experiențele următoare vor completa cunoștințele în această privință.

Activitate independentă a elevilor

Tema 1: Acţiunea zincului metalic asupra soluţiilor unor săruri metalice

Sarcini de lucru. Introduceţi cîte o granulă de zinc în soluţiile următoarelor săruri: sulfat de fier (II) $FeSO_4$, sulfat de cupru $CuSO_4$, clorură de mercur (II) $HgCl_2$ (fig. 6.15, a).

Lăsaţi eprubetele în stativ 1—2 minute. Ce remarcaţi după acest interval de timp? Urmăriţi în figura 6.15, b).

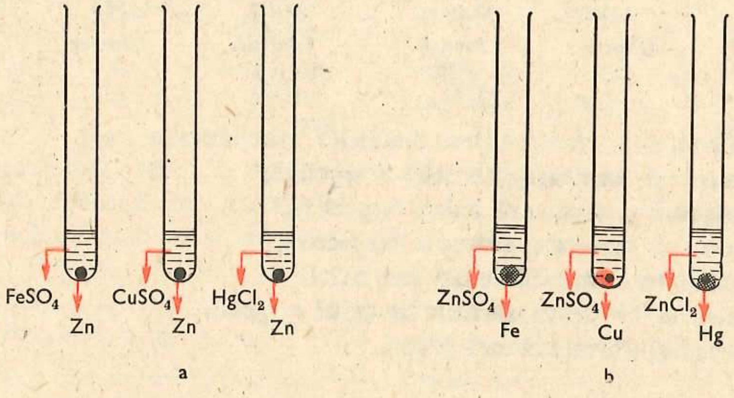


Fig. 6.15. Reacţia dintre zinc şi săruri ale unor metale

Tema 2: Acţiunea zincului asupra sărurilor de plumb şi acţiunea plumbului asupra sărurilor de zinc.

Sarcini de lucru. Într-o eprubetă cu azotat de plumb $Pb(NO_3)_2$ introduceţi o lamă de zinc iar în altă eprubetă cu soluţie de azotat de zinc $Zn(NO_3)_2$, o lamă de plumb (fig. 6.16, a). Urmăriţi, cu multă atenţie, şi comparaţi fenomenele din ambele eprubete.

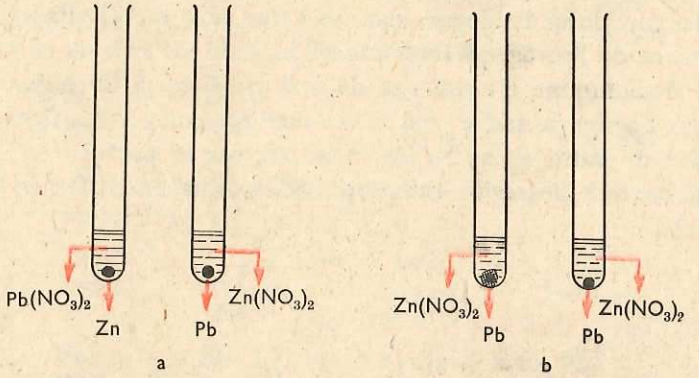


Fig. 6.16. Reacţia dintre zinc şi azotat de plumb

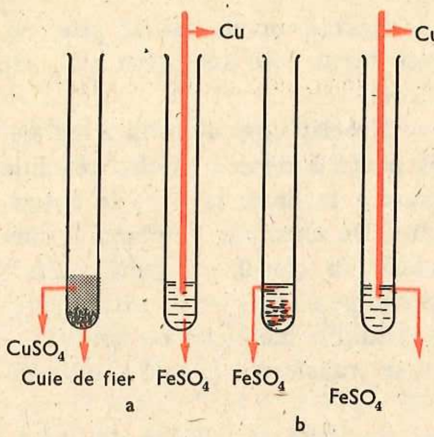


Fig. 6.17. Reacţia dintre fier şi sulfat de cupru

Tema 3: Acţiunea fierului asupra sărurilor de cupru şi acţiunea cuprului asupra sărurilor de fier

Sarcini de lucru. Într-o eprubetă cu soluţie de sulfat de cupru $CuSO_4$ introduceţi un obiect de fier (cui, sîrmă, cheie etc.), iar în altă eprubetă, în soluţie de sulfat de fier introduceţi o sîrmă sau plăcuţă de cupru (fig. 6.17, a). Ce fenomene au loc în timp? Urmăriţi figura 6.17, b).

Explicaţia fenomenelor. *Tema 1.* Zincul substituie fierul, cuprul şi mercurul din sărurile lor, acoperindu-se cu un strat cenuşiu de Fe, roşcat de Cu, lucios de Hg:

$$Zn + FeSO_4 = Fe\downarrow + ZnSO_4$$

Zinc — Sulfat de fier (II) — Fier — Sulfat de zinc

$$Zn + CuSO_4 = Cu\downarrow + ZnSO_4$$

Zinc — Sulfat de cupru — Cupru — Sulfat de zinc

$$Zn + HgCl_2 = Hg\downarrow + ZnCl_2$$

Zinc — Clorură de mercur (II) — Mercur — Clorură de zinc

Decolorarea soluţiilor se datoreşte formării sărurilor de zinc, incolore în soluţie apoasă.

Tema 2. Zincul substituie plumbul din săruri (se acoperă cu un strat buretos, cenuşiu de plumb), în timp ce reacţia inversă nu are loc.

$$Zn + Pb(NO_3)_2 = Pb\downarrow + Zn(NO_3)_2$$

Zinc — Azotat de plumb — Plumb — Azotat de zinc

Zincul este deci mai reactiv decît plumbul.

Tema 3. Fierul substituie cuprul din soluţia de sulfat de cupru ($CuSO_4$); obiectul de fier se acoperă cu un strat buretos, roşiatic de Cu, iar soluţia îşi modifică culoarea spre verde.

$$Fe + CuSO_4 = Cu\downarrow + FeSO_4$$

Fier — Sulfat de cupru — Cupru — Sulfat de fier (II)

Ce rol joacă atomii metalici în toate reacțiile studiate? Justificați răspunsul prin scrierea ecuațiilor reacțiilor cu indicarea transferului de electroni.

Reacția inversă nu se produce, deci fierul este mai reactiv decît cuprul.

Reactivitatea diferită a metalelor poate fi dedusă și din reacțiile chimice întîlnite în lecțiile anterioare. De exemplu: combinarea metalelor cu clorul, oxigenul, sulful; descompunerea apei de către metale; reacțiile metalelor cu acizii.

Încercați să ordonați metalele în ordinea descrescîndă a reactivității chimice.

Concluzii. Tendința metalelor de a se transforma în ioni prin cedarea electronilor de valență este diferită.

S-a stabilit, experimental, reactivitatea metalelor în ordinea descrescătoare a caracterului lor electropozitiv. S-a obținut astfel așa-numita serie a activității chimice (fig. 6.18).

Din seria activității chimice se deduc următoarele concluzii importante:

— fiecare metal poate substitui din compuși metalele situate după el în seria activității chimice;

— fiecare metal este substituit din compușii săi de metalele care îl preced;

— metalele care preced hidrogenul, îl substituie din compuși (apă și acizi);

— metalele situate după hidrogen nu pot scoate hidrogenul din apă și acizi.

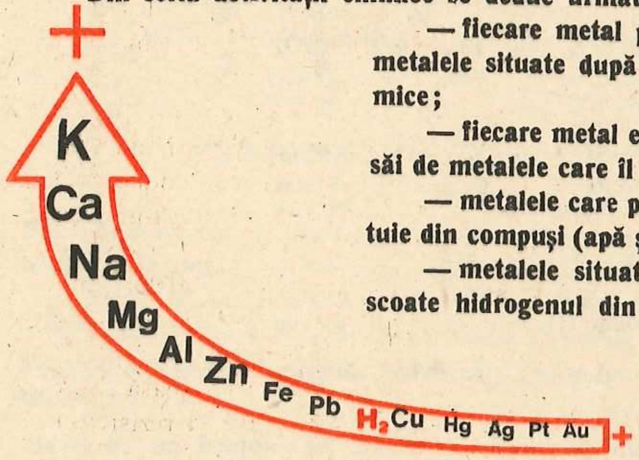


Fig. 6.18. Seria activității chimice a metalelor

Teme de control

1. Aveți, la mesele de lucru, două sticle de reactivi neetichetate. Sînteți informați că una din ele conține soluție de clorură de zinc, $ZnCl_2$, iar cealaltă, soluție de azotat de plumb, $Pb(NO_3)_2$. Ambele soluții sînt incolore. Cum puteți identifica cele două săruri din soluție, dacă aveți la dispoziție numai obiecte din oțel: cuie, ace, sîrmă. (Indicație: consultați seria de activitate.)

2. Explicați de ce aurul și platina nu-și pierd luciul și culoarea în aer.

3. a) Care dintre perechile de reactanți de mai jos reacționează și de ce?

$Mg + HCl \longrightarrow$	$Au + Hg(NO_3)_2 \longrightarrow$
$Ag + Cu(NO_3)_2 \longrightarrow$	$Mg + AlCl_3 \longrightarrow$
$Cu + HCl \longrightarrow$	$Hg + AgNO_3 \longrightarrow$

b) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice indicînd transferul de electroni.

c) Pentru fiecare sistem de reactanți, alegeți care este oxidantul și care reducătorul.

d) Faceți o paralelă între reactivitatea metalelor (cunoscută din practică și din laborator) și caracterul lor oxidant și reducător.

6.6. Aliaje

Metalele prezintă proprietatea de a forma soluții solide, numite aliaje. Aliajele se obțin:

1. prin topirea amestecului celor două sau mai multe metale;
2. prin adăugarea unuia dintre componenți la topitura celuilalt (de regulă în procesul tehnologic de obținere a topiturii metalului care se găsește în cantitatea mai mare) și răcirea topiturii.

Denumirea de soluții solide este îndreptățită:

— totdeauna, într-un aliaj, unul dintre componente se găsește în cantitate preponderentă (se vorbește despre aliajul metalului X cu alte elemente);

— aliajele sînt sisteme omogene întocmai ca soluțiile lichide.

Sînt unele cazuri, cînd două metale sînt perfect solubile în topitură (topitura este omogenă), dar solidul, obținut prin răcirea topiturii, nu mai prezintă omogenitate: nu mai este o soluție solidă. Prin răcirea unor astfel de topituri se separă veritabili compuși chimici între metale, așa-numiții compuși intermetalici.

Aliajele prezintă o importanță practică mai mare decît a metalelor pure deoarece au proprietăți îmbunătățite în comparație cu cele ale metalului de bază (în practică rare sînt metalele utilizate în stare pură).

Astfel, în general, temperatura de topire a aliajului este mai joasă decît a componentului cu cel mai coborît punct de topire, duritatea și rezistența mecanică și chimică mai mari etc.

Aliaje speciale constituie cele ale mercurului cu metale, numite amalgame.

Amalgamele se obțin prin:

— adăugarea mercurului la metalul topit (la metalele alcaline),

— reacții de schimb dublu cu amalgamul de sodiu.

Amalgamul de sodiu se formează la electroliza soluției de clorură de sodiu cu catod de mercur.

Demonstrație experimentală

Se pune, într-un creuzet, o bucată de circa 2—3 g sodiu curat (vezi indicațiile anterioare referitoare la manipularea sodiului) și parafină. Se încălzește, cu grijă, pe o sită, pînă la topirea sodiului. Se îndepăr-

tează flacăra. Se adaugă, cu o pipetă, picături de mercur, agitînd continuu, pînă ce topitura se întărește.

Atenție! Reacția fiind exotermă, nu stați aplecați peste creuzet. Ar putea sări stropi fierbinți care produc arsuri grave.

După răcire, se decantează parafina, se șterge amalgamul de sodiu între două hîrtii de filtru, se mojarează și se împarte în trei porțiuni care se introduc în trei eprubete care conțin:

— prima, apă cu fenolftaleină,
— a doua, soluție saturată de clorură de amoniu NH_4Cl,
— a treia, soluție saturată de clorură de bariu $BaCl_2$.

(Toate aceste operații se fac repede.)

Spontan, sau după circa un minut, se observă următoarele fenomene.

1. În prima eprubetă se constată degajarea unui gaz (testarea cu un chibrit aprins arată că este vorba de hidrogen), iar soluția se înroșește (în soluție a apărut un mediu bazic).

Deci, amalgamul de sodiu descompune apa. Notînd amalgamul de sodiu cu Na_xHg_y (x și y fiind variabile) se poate scrie ecuația reacției de descompunere a apei:

$$Na_x Hg_y + xH_2O \longrightarrow x\,NaOH + yHg\downarrow + \frac{x}{2}H_2\uparrow$$

Descompunerea apei are loc pînă la consumarea totală a sodiului din amalgam și depunerea mercurului lichid, cu densitate mare. Descompunerea apei cu amalgam de sodiu nu este violentă, deși eficiența este aceeași ca și în cazul folosirii sodiului metalic.

> Reacția își găsește aplicație la obținerea hidroxidului de sodiu NaOH prin electroliza soluției de clorură de sodiu NaCl în electrolizoare cu catod de mercur. Ca produs secundar se obține hidrogen.

2. În cea de a doua eprubetă se observă creșterea volumului substanței solide, însoțită de luarea unui aspect spongios. Are loc formarea amalgamului de amoniu, printr-o reacție de schimb dublu:

$$Na_xHg_y\ (s) + xNH_4Cl \longrightarrow x\,NaCl + (NH_4)_xHg_y(s)$$

Dacă se lasă eprubeta cu amalgam de amoniu mai mult timp se observă o degajare de gaze (amoniac și acid clorhidric) însoțită de o micșorare treptată a volumului solidului, pentru ca, în final, după ce încetează degajarea de gaz, în eprubetă să rămînă mercur lichid. Amalgamul de amoniu este deci instabil și se descompune ușor.

3. În cea de a treia eprubetă, are loc un schimb dublu între bariu și sodiu, în urma căruia solidul lucitor (amalgamul de sodiu) devine cenușiu (amalgamul de bariu):

$$Na_xHg_y(s) + \frac{x}{2}BaCl_2 \longrightarrow Ba_{\frac{x}{2}}Hg_y(s)\downarrow + xNaCl$$

Aliajele au o largă și foarte diversă utilizare în tehnică. Iată (în tabelul 6.2) cîteva din utilizările unor aliaje care demonstrează importanța lor deosebită pentru tehnică.

Tabelul 6.2

Aliaj	Compoziție	Utilizare
Oțeluri	Fe-C și alte elemente	Piese de mașini, aparate de precizie, cuțite pentru tăierea metalelor etc.
Fontă	Fe-C și elemente însoțitoare	Calorifere, radiatoare, sobe, sîrme, cuie, tablă, piese de mașini
Duraluminiu	Al-Cu și alte metale	Industria aeronautică (este de trei ori mai ușor decît oțelul)
Alame	Cu-Zn	Țevi robinete, aparate
Bronzuri	Cu-Sn	Cuzineți, lagăre, angrenaje, statui
Aliaje tipografice	Sn-Sb-Pb	Litere de tipar
Aliaje de lipit metale	Sn-Pb	Lipirea metalelor
Aliaje ușor fuzibile	Bi-Pb-Sn-Cd	Acoperirea pereților de sticlă cu o suprafață metalică

Exerciții și probleme recapitulative

Stabiliți proprietățile chimice ale metalelor utilizînd informațiile din schema de mai jos:

METAL
+ $O_2 \longrightarrow a$
+ $Cl_2 \longrightarrow b$
+ $S \longrightarrow c \xrightarrow{HCl} b + d$
+ $H_2O \longrightarrow a(e) + f$
+ acizi $\longrightarrow g + f$
+ săruri $\longrightarrow h$ + metal
+ oxizi metalici $\longrightarrow a$ + metal

1) Care sînt compușii corespunzători literelor din schemă?
2) Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice respective.
3) Cărui tip de reacție chimică aparțin primele trei reacții? Dar ultimele patru?

4) În reacția dintre metal și apă, cînd se obțin oxizi (*a*) și cînd hidroxizi (*e*)?

5) Există o posibilitate de a prevedea dacă reacția dintre un metal și sarea unui alt metal în soluție va avea loc?

6)* Particularizați schema proprietăților chimice pentru anumite metale și anumiți reactanți (de exemplu Cl, Br, H_2SO_4). Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

7) Ce cantitate de hidrogen se degajă prin acțiunea unui mol de atomi de sodiu asupra apei? Exprimați răspunsul în grame și în moli.

8) Ce cantitate de sodiu este necesară pentru obținerea a 1 g de hidrogen din reacția cu apa?

9)* Știind că din reacția magneziului cu acidul clorhidric rezultă 9,5 g $MgCl_2$ se cere:

— cantitatea de magneziu care a reacționat;
— cantitatea de hidrogen rezultat.

Exprimați răspunsul în grame și moli.

10) Se descompune aceeași cantitate de apă cu 1 g de sodiu metalic și 5 g amalgam de sodiu de compoziție procentuală: 80% Hg și 20% Na. Se cere:

a) Scrierea ecuațiilor reacțiilor chimice știind că reacția decurge pînă la consumarea metalului activ.

b) Cîte grame de hidroxid de sodiu și de hidrogen se obțin în ambele cazuri?

c) Comparați și explicați rezultatele.

11) O cantitate de 30 g aliaj de Cu-Zn este tratată cu acid clorhidric. Știind că numai zincul reacționează cu acidul clorhidric și că din reacție rezultă 0,6 g hidrogen, să se determine compoziția procentuală a aliajului.

12) Completați șirul orizontal și coloanele verticale din figura 6.19.

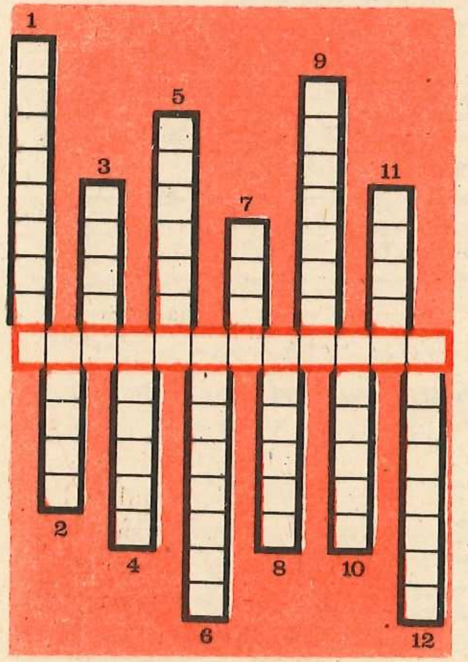


Fig. 6.19. Rebus chimic

Orizontal

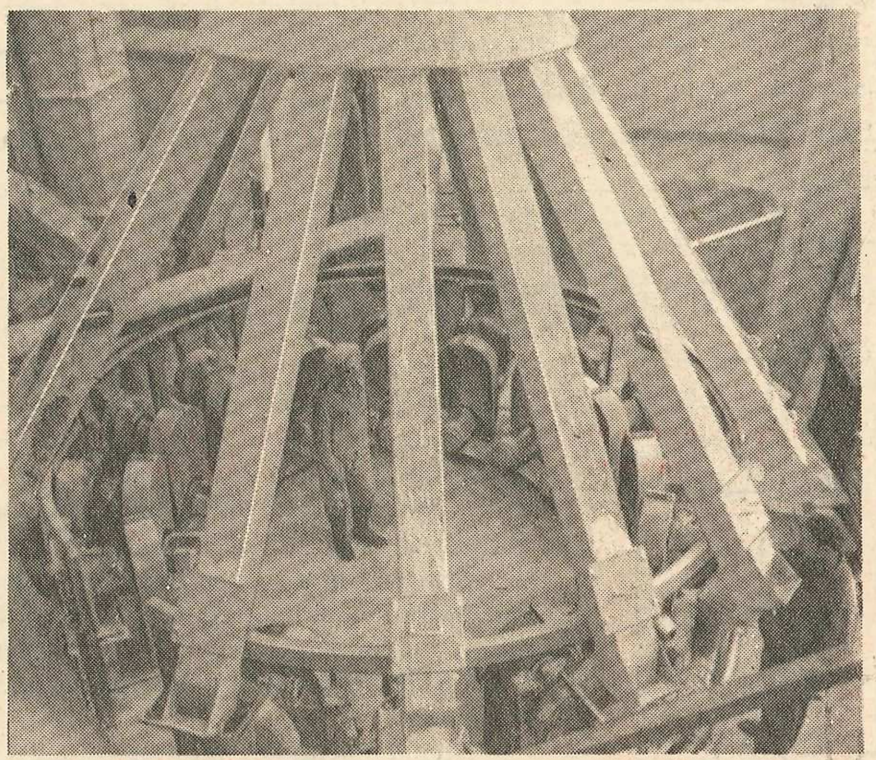
1. Degajare energică de gaz într-o reacție chimică.

Vertical

1. Proprietate după care metalele se împart în ușoare și grele.
2. Element chimic cu caracterul electronegativ cel mai puternic.
3. Coloanele din sistemul periodic.
4. Denumirea curentă a produsului care acoperă obiectele de fier, cînd acestea sînt ținute în aer umed.
5. Ion metalic (din punct de vedere electric).
6. Sodiu, potasiu, calciu, fluor, clor, sulf, oxigen etc. într-un cuvînt.
7. Varietatea de cărbune utilizată în industrie.
8. Metal ce intră în compoziția varului.
9. Șiruri orizontale în sistemul periodic.
10. Metal cu $Z = 11$ și $A = 23$.
11. Structură electronică pe care tind să o realizeze majoritatea elementelor în procesul de ionizare.
12. Metal situat în perioada a 3-a, grupa a III-a principală.

* Pentru cercul de chimie.

7 Noțiuni despre grupa I principală a sistemului periodic al elementelor



Instalația de obținere a sodei calcinate de la Uzina de Sodă Ocna Mureș.

7.1. Caractere generale

În grupa I principală a sistemului periodic se găsesc litiul Li, sodiul Na, potasiul K, rubidiul Rb, cesiul Cs și franciul Fr, elemente cu o comportare foarte asemănătoare. Datorită proprietății lor, cît și a oxizilor lor, de a forma în reacție cu apa baze puternice (alcalii), elementele grupei I principală poartă numele de *metale alcaline*.

În tabelul din figura 7.1, reprezentînd poziția metalelor alcaline în sistemul periodic, este indicat pentru fiecare element numărul atomic Z și numărul de masă A rotunjit.

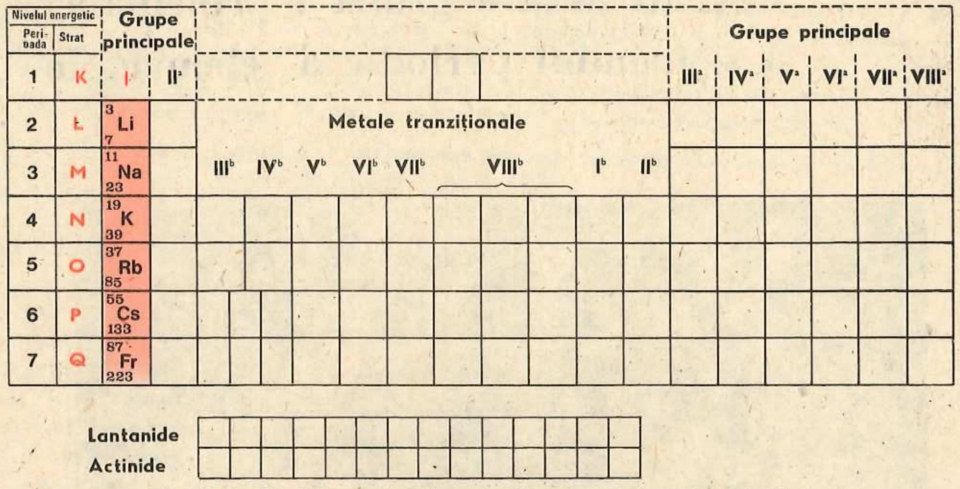


Fig. 7.1. Poziția metalelor alcaline în sistemul periodic

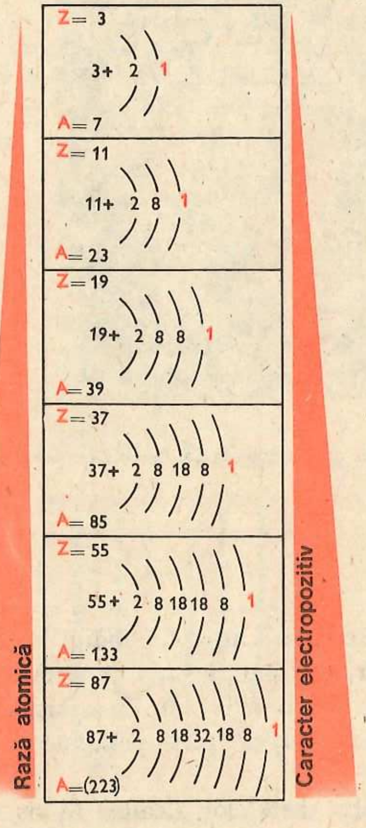


Fig. 7.2. Structura atomilor metalelor alcaline

Din structura atomilor (fig. 7.2) se desprind următoarele concluzii:

— raza atomică crește cu numărul de ordine Z de la litiu la cesiu;

— atomii tuturor metalelor alcaline au un electron pe stratul de valență.

Prezența unui singur electron pe stratul exterior determină marea tendință de ionizare a acestor elemente (reactivitate chimică mare și caracterul lor puternic electropozitiv).

Atomii metalelor alcaline ajung la structuri stabile de dublet (litiul) sau de octet (toate celelalte), prin cedarea electronului de valență. Ionii rezultați au o sarcină pozitivă și prezintă structura electronică a atomului gazului rar precedent.

De exemplu:

> Scrieți forma generală a ecuației de ionizare a atomilor metalelor alcaline.

$Li\cdot \longrightarrow Li^+ + 1e^-$

Atom de litiu → Ion de litiu

$Na\cdot \longrightarrow Na^+ + 1e^-$

Atom de sodiu → Ion de sodiu

Metalele alcaline au deci electrovalența +1, egală cu numărul grupei.

> Explicați de ce metalele alcaline nu pot avea electrovalența mai mare decît +1.

Formarea ionilor metalelor alcaline avînd loc prin cedarea unui electron, metalele alcaline sînt reducători puternici.

Caracterul electropozitiv și reactivitatea acestor metale crește în grupă o dată cu creșterea razei; cesiul este elementul cu caracterul electropozitiv cel mai puternic.

Caracterul reducător al metalelor alcaline variază în grupă în același sens cu caracterul electropozitiv: crește în grupă de sus în jos deoarece raza **crescînd, electronul de valență va fi mai ușor cedat. Se explică astfel și creșterea reactivității chimice de la sodiu Na la cesiu Cs.**

> Generalizați ecuația reacției chimice dintre metalele alcaline și halogeni.

$Na\cdot + \cdot\ddot{F}: \longrightarrow Na^+F^-$

Atom de sodiu + Atom de fluor → Fluorură de sodiu (compus ionic)

> Scrieți ecuația reacției chimice dintre metalele alcaline și sulf, sub formă generală.

$K\cdot + \cdot\ddot{O}\cdot + \cdot K \longrightarrow K^+O^{2-}K^+$ sau $2K^+O^{2-}$

Atom de potasiu + Atom de oxigen + Atom de potasiu → Oxid de potasiu (compus ionic)

Unele dintre proprietățile fizico-mecanice ale metalelor alcaline pot fi deduse atît prin observație directă, cît și din experiențe.

Demonstrație experimentală

Atenție! Sodiul se păstrează sub petrol, deoarece chiar în aerul perfect uscat se aprinde după un timp, datorită oxidării, iar în aerul cu umiditate ridicată, aprinderea se datorează reacției cu vaporii de apă. De aceea se mînuiește cu foarte multă precauție. Nu se va atinge cu mîna și se va feri de contactul cu apa.

a b c

Fig. 7.3. Topirea sodiului

Cu o pensetă se scoate din sticluța cu petrol o bucată de sodiu și se așază pe o sticlă de ceas. Se observă că inițial sodiul are un aspect mat. Se taie cu un cuțit și se observă că în tăietura proaspătă are luciu metalic. O bucată mică se încălzește într-o lingură de ars, deasupra flăcării (spre a se evita aprinderea, fig. 7.3). Sodiul se topește foarte ușor.

Proprietățile sodiului se regăsesc și la celelalte metale alcaline. Deci:

— metalele alcaline sînt solide;

— în tăietură proaspătă prezintă luciu metalic, dar, în timp (datorită reactivității lor mari), se acoperă cu un strat de oxid, care le face opace;

— au duritate mică (sînt moi), v. figura 6.6;

— se topesc la temperaturi joase, v. figura 6.3;

— din cauza reactivității chimice mari, se găsesc numai sub formă de compuși (cloruri, azotați, sulfați); franciul, element radioactiv, este prezent în minereuri doar în urme;

— metalele alcaline se păstrează în petrol spre a le feri de contactul cu aerul (de oxigenul și umiditatea din aer);

— au densitate mică: litiul, sodiul și potasiul plutesc pe apă (v. fig. 6.12), avînd densitatea mai mică decît 1 g/cm³.

Variația unor constante fizice ale metalelor alcaline se poate observa din tabelul 7.1.

Tabelul 7.1

Metalul alcalin	Densitatea la 0°C în g/cm³	Pt °C	Pf °C
Litiu	0,53	197	1340
Sodiu	0,97	98	880
Potasiu	0,86	63,5	760
Rubidiu	1,53	39	700
Cesiu	1,87	28,5	705

Principalele proprietăți chimice ale metalelor alcaline sînt cunoscute din capitolele anterioare (pag. 146, 148 și 149).

Ele pot fi restrînse în următoarea schemă:

Metalele alcaline *reacționează cu*
- **substanțe simple**
  - **— clor → cloruri**
  - **— oxigen → oxizi**
  - **— sulf → sulfuri**
- **substanțe compuse***
  - **— apă → bază + hidrogen**

Reacția metalelor alcaline cu clorul. Experimental s-a constatat (pag. 35 și 146) că sodiul și potasiul ard energic în clor și formează clorurile respective.

Scrieți ecuația reacției chimice dintre cesiu și clor.

De exemplu:

$$2Na + Cl_2 = 2NaCl$$

Sodiu Clor Clorură de sodiu

Scrieți, ionic, reacția de formare a clorurii de sodiu NaCl. Motivați caracterul reducător al sodiului.

Reacția metalelor alcaline cu oxigenul. Se știe că sodiul și potasiul, lăsate în aer, se oxidează (v. pag. 148 și fig. 6.9). Potasiul se aprinde și arde cu flacără violetă, iar sodiul fumegă și se acoperă cu un strat de oxid.

$$4Na + O_2 = 2Na_2O$$

Sodiu Oxigen Oxid de sodiu

Care element se oxidează și care se reduce? Care element este oxidant și care reducător? Justificați răspunsurile prin ecuații, în care indicați transferul de electroni.

Oxidul de sodiu Na_2O reacționează cu apa. Soluția obținută are caracter bazic datorită hidroxidului de sodiu NaOH rezultat:

$$Na_2O + H_2O = 2NaOH$$

Oxidul de sodiu și, prin analogie, toți oxizii metalelor alcaline sînt deci oxizi bazici.

Reacția metalelor alcaline cu sulful. Metalele alcaline se combină cu sulful cu explozie, formînd sulfurile respective.

Scrieți ecuațiile reacțiilor potasiului cu clorul, oxigenul și sulful. Alegeți, în fiecare reacție, oxidantul și reducătorul. Argumentați prin schimbul de electroni.

De exemplu:

$$2Na + S = Na_2S$$

Sodiu Sulf Sulfură de sodiu

* În clasele superioare veți studia reacțiile metalelor alcaline și cu alte substanțe compuse.

11*

Descompunerea apei de către metalele alcaline. Se știe că sodiul reacționează energic cu apa, formînd hidrogen și hidroxid de sodiu (care rămîne în soluție) (v. fig. 6.12). Hidroxidul de sodiu se identifică cu ajutorul hîrtiei roșii de turnesol, care se albăstrește. Cînd sodiul este localizat pe suprafața apei (așezat pe o hîrtie de filtru), datorită căldurii degajată din reacție, hidrogenul se aprinde și arde cu flacără galbenă din cauza vaporilor de sodiu.

Generalizați reacția pentru toate metalele alcaline. Știind că hidroxizii metalelor alcaline sînt compuși ionici, deduceți și motivați rolul metalului alcalin: este oxidant sau este reducător? Scrieți ecuația termochimică.

$$2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$$

Sodiu Apă Hidroxid de sodiu Hidrogen

Activitate independentă a elevilor

Tema: Reacția de recunoaștere a compușilor metalelor alcaline

1. Introduceți o mină de creion într-o soluție care conține ioni de sodiu Na^+ (NaOH, NaCl sau Na_2CO_3) și pe urmă în flacăra albastră a unui bec de gaz. Ce observați?

2. Repetați experiența cu o altă mină de creion înmuiată într-o soluție care conține ioni de potasiu K^+ (KOH, KCl sau K_2CO_3). Ce observați?

Sărurile de sodiu colorează flacăra albastră a unui bec de gaz în galben intens, iar sărurile de potasiu în violet.

3. Țineți concomitent cele două mine de creion (înmuiate în soluții de Na^+ și K^+) în flacără. Ce observați?

Cînd se găsesc în amestec săruri de sodiu și de potasiu, flacăra se colorează în galben; colorația galbenă a sodiului o acoperă pe cea violetă a potasiului. Pentru a identifica prezența potasiului întotdeauna se privește flacăra colorată în galben printr-o sticlă de cobalt albastră, care absoarbe lumina galbenă a sodiului. Dacă potasiul este prezent, ochiul va percepe colorația violetă a flăcării.

Teme de control

1. Priviți, cu atenție, figura 6.12,b (descompunerea apei de către sodiu Na și potasiu K) și răspundeți la următoarele întrebări:

a) Ce deosebire deduceți că există între cele două reacții chimice?

b) Cînd se aprinde sodiul?

c) Care dintre cele două elemente are reactivitate chimică mai mare?

d) Cum este caracterul reducător al potasiului K în comparație cu al sodiului Na?

e) Motivați răspunsurile de la punctele c și d pe baza structurii electronice a atomilor (fig. 7.2).

f) Scrieți ecuațiile termochimice ale celor două reacții.

2. Se descompune o cantitate de 100 g apă H_2O cu 2,3 g sodiu Na. Se cere:

a) Scrierea ecuației reacției chimice.

b) Ce cantitate, în grame și în moli, de hidroxid de sodiu NaOH și de hidrogen H_2 se obțin? (Indicație: pentru rezolvarea problemei se va folosi algoritmul de rezolvare învățat în clasa a VII-a.)

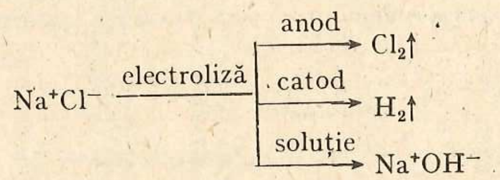
c) Ce concentrație procentuală va avea soluția de hidroxid de sodiu NaOH rezultată? (Indicație: se va scădea apa descompusă.)

7.2. Hidroxidul de sodiu (NaOH)

Hidroxidul de sodiu NaOH (denumit comercial sodă caustică) este un produs de o mare importanță industrială.

7.2.1. Obținerea hidroxidului de sodiu

În industrie cel mai frecvent procedeu folosit pentru fabricarea hidroxidului de sodiu este procedeul electrolitic. Prin electroliza soluției de clorură de sodiu rezultă hidroxidul de sodiu, ca produs principal, alături de clor (v. pag. 31). Procesele care au loc pot fi reprezentate schematic astfel:



Hidroxidul de sodiu NaOH se mai obține (mai rar) din carbonat de sodiu Na_2CO_3 (soda de rufe) printr-o reacție de schimb dublu cu hidroxid de calciu $Ca(OH)_2$:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Carbonat de sodiu Hidroxid de calciu Carbonat de calciu insolubil Hidroxid de sodiu

Procedeul, constînd de fapt în transformarea carbonatului de sodiu în hidroxidul de sodiu, poartă numele de „caustificare a sodei".

7.2.2. Proprietățile fizice ale hidroxidului de sodiu

Hidroxidul de sodiu este o substanță albă, cu o mare solubilitate în apă. Soluția obținută prin dizolvarea exotermă a hidroxidului de sodiu în apă (se degajă o cantitate apreciabilă de căldură astfel încît soluția se încălzește) este leșioasă și are un puternic caracter bazic. Înroșește soluția de fenolftaleină și albăstrește soluția de turnesol (fig. 7.4).

În apă, hidroxidul de sodiu se disociază practic complet în ioni:

$$NaOH \xrightarrow{[H_2O]} Na^+ + OH^-$$

Hidroxidul de sodiu este o bază puternică (tare).

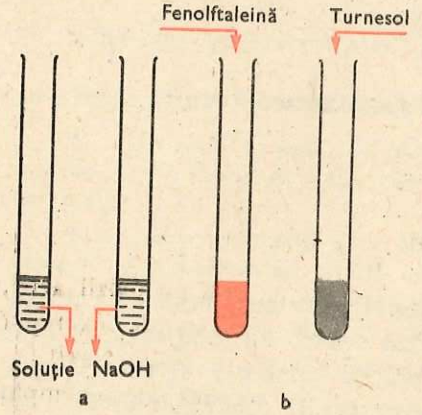


Fig. 7.4. Acțiunea hidroxidului de sodiu asupra indicatorilor

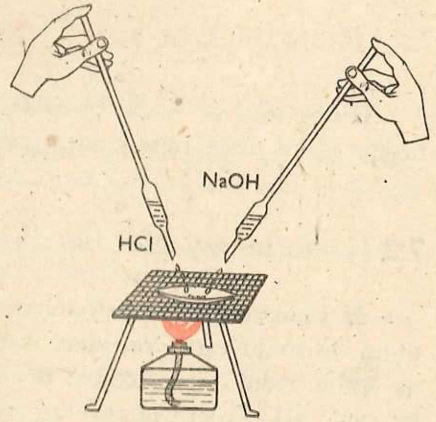


Fig. 7.5. Reacția de neutralizare a acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu

7.2.3. Proprietățile chimice ale hidroxidului de sodiu

Aceste proprietăți sînt cunoscute atît din clasa a VII-a (capitolul "Baze"), cît și din lecțiile anterioare (p. 149 și fig. 6.12). Astfel:

— **Hidroxidul de sodiu dă reacții de neutralizare cu acizii, formînd sare și apă.** De exemplu, în figura 7.5 este reprezentată reacția de neutralizare a acidului clorhidric cu hidroxid de sodiu:

$$\underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{NaOH} + \underset{\text{Acid clorhidric}}{HCl} = \underset{\text{Clorură de sodiu}}{NaCl} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

> Reacția este folosită în laborator pentru neutralizarea acizilor.

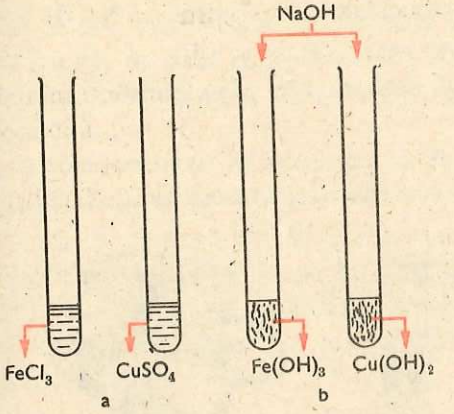


Fig. 7.6. Acțiunea hidroxidului de sodiu asupra sărurilor

— **Reacționează cu sărurile metalelor grele și precipită hidroxizii greu solubili respectivi.** De exemplu (fig. 7.6):

> Reacția stă la baza obținerii hidroxizilor insolubili.

$$\underset{\text{Clorură de fier (III)}}{FeCl_3} + \underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{3\,NaOH} = \underset{\text{Hidroxid de fier (III)}}{Fe(OH)_3} + \underset{\text{Clorură de sodiu}}{3\,NaCl}$$

$$\underset{\text{Sulfat de cupru (II)}}{CuSO_4} + \underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{2NaOH} = \underset{\text{Hidroxid de cupru (II)}}{Cu(OH)_2} + \underset{\text{Sulfat de sodiu}}{Na_2SO_4}$$

— **Reacționează cu oxizii acizi, formînd săruri acide** (de exemplu carbonatul acid de sodiu $NaHCO_3$, insolubil) **și neutre** (de exemplu carbonatul de sodiu Na_2CO_3 solubil) (fig. 7.7):

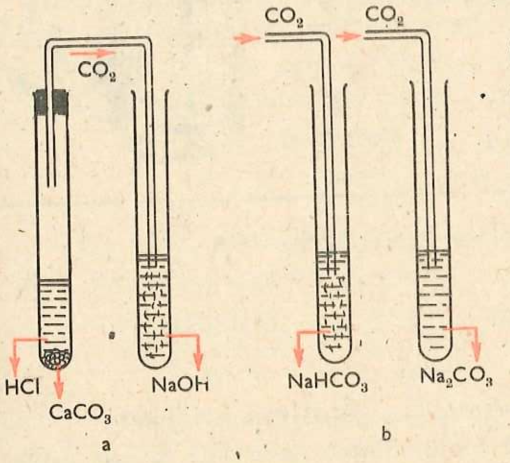


Fig. 7.7. Obținerea carbonaților acid și neutru de sodiu

$$\underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{NaOH} + \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} = \underset{\text{Carbonat acid de sodiu}}{NaHCO_3}$$

$$\underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{2NaOH} + \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} = \underset{\text{Carbonat de sodiu}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

> Reacția este folosită la scară industrială pentru obținerea sodei de rufe.

Reacția poartă numele de carbonatare a hidroxidului de sodiu NaOH. Carbonatarea hidroxidului de sodiu poate avea loc, în timp, chiar numai în

prezența dioxidului de carbon CO_2 din atmosferă, dacă vasul cu NaOH este descoperit.

Utilizările hidroxidului de sodiu în industrie și în laborator sînt prezentate în figura 7.8.

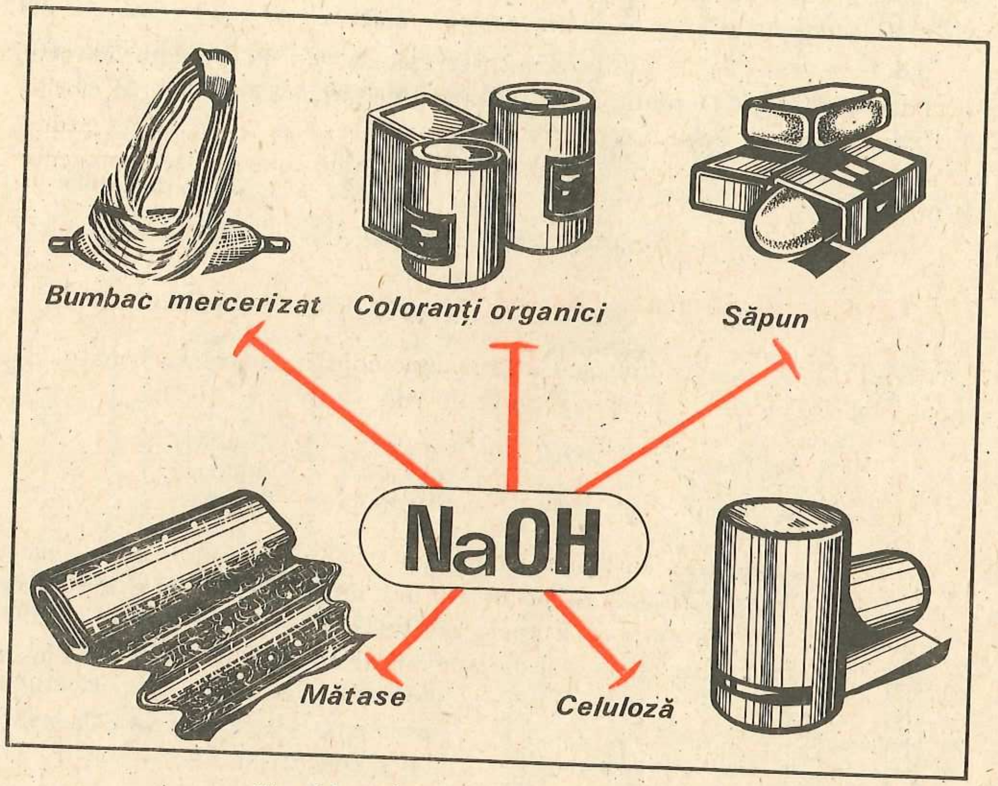


Fig. 7.8. Utilizările hidroxidului de sodiu

Teme de control

1. Aveți la mesele de lucru două sticle de reactivi neetichetate și una etichetată cu soluție de hidroxid de sodiu. Sînteți informați că una dintre sticlele neetichetate conține o soluție de clorură de calciu $CaCl_2$, iar cealaltă o soluție de clorură de fier (II) $FeCl_2$.

a) Cum identificați, numai cu reactivul indicat, conținutul fiecărei sticle?

b) Scrieți, ionic, ecuațiile reacțiilor chimice.

c) Poate fi folosită metoda pentru identificarea ionului de fier (II) Fe^{2+} în prezența ionului de calciu Ca^{2+}?

2. Se neutralizează 25 g soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 4% cu soluție de acid clorhidric HCl 20% cu densitatea 1,1 g/cm³. Se cere:

a) Cantitatea (în ml) soluție de acid clorhidric HCl 20% necesară neutralizării.

b) Cantitatea de sare care se formează.

c) Ce concentrație în sare are soluția finală?

3. O cantitate de 20 g aliaj Cu-Zn se tratează cu 50 g soluție de acid clorhidric HCl 20%. După încetarea degajării de gaz, excesul de acid clorhidric este neutralizat cu 48,5 g soluție de hidroxid de sodiu NaOH 10%. Știind că acidul clorhidric nu atacă cuprul, să se determine compoziția în procente de masă a aliajului.

7.3. Carbonatul de sodiu (Na_2CO_3)

Un alt compus al sodiului cu importanță industrială este carbonatul de sodiu Na_2CO_3, denumit comercial sodă de rufe.

7.3.1. Obținerea carbonatului de sodiu

Astăzi, în industrie, carbonatul de sodiu se obține prin *procedeul amoniacal*, care folosește ca materii prime clorură de sodiu și calcar, din care se obține dioxidul de carbon. Etapele acestui procedeu sînt:

— Obținerea carbonatului acid de amoniu, conform ecuației de mai jos:

$$\underset{\text{Amoniac}}{NH_3} + \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} + \underset{\text{Apă}}{H_2O} = \underset{\text{Carbonat acid de amoniu}}{NH_4HCO_3}$$

— Obținerea carbonatului acid de sodiu, prin reacția dintre carbonatul acid de amoniu și clorura de sodiu.

$$\underset{\text{Carbonat acid de amoniu}}{NH_4HCO_3} + \underset{\text{Clorură de sodiu}}{NaCl} = \underset{\text{Carbonat acid de sodiu}}{NaHCO_3\downarrow} + \underset{\text{Clorură de amoniu}}{NH_4Cl}$$

— Obținerea carbonatului neutru de sodiu, prin calcinarea carbonatului acid de sodiu:

$$\underset{\text{Carbonat acid de sodiu}}{2\,NaHCO_3} \xrightarrow{t^\circ C} \underset{\text{Carbonat de sodiu}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Dioxid de carbon}}{CO_2} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

Dioxidul de carbon CO_2 necesar se obține prin descompunerea termică a carbonatului de calciu $CaCO_3$:

$$CaCO_3 \xrightarrow{t^\circ C} CaO + CO_2.$$

Subprodusele rezultate (clorura de amoniu NH_4Cl şi oxidul de calciu CaO) sînt folosite pentru obţinerea amoniacului care reintră în circuitul de fabricaţie:

$$2NH_4Cl + CaO = 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O$$

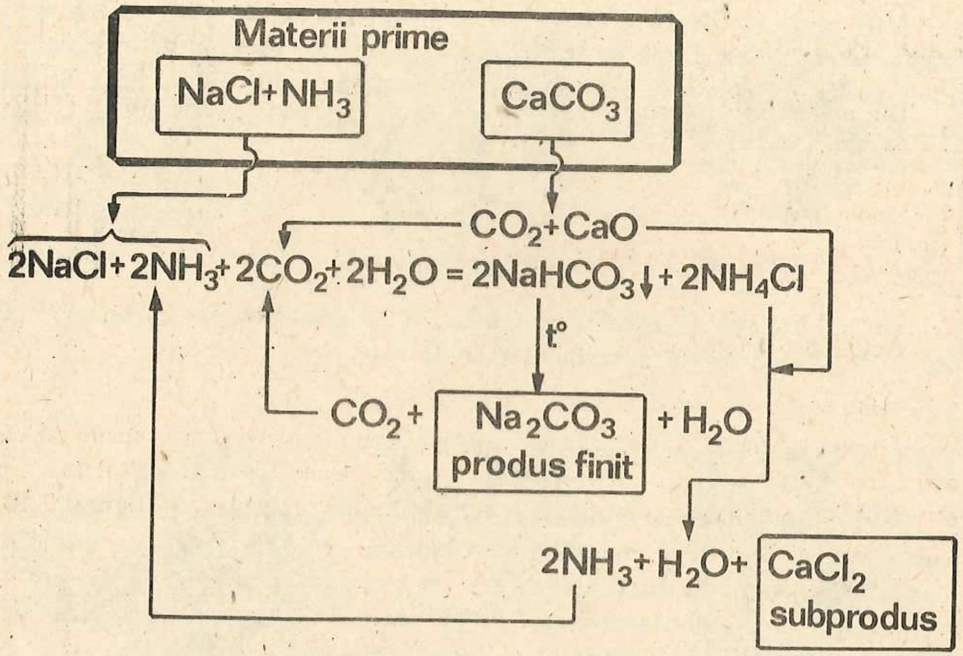


Fig. 7.9. Schema obţinerii carbonatului de sodiu

Întregul flux tehnologic de obţinere a carbonatului de sodiu Na_2CO_3 prin această metodă poate fi redat prin schema din figura 7.9.

Metoda este folosită la noi în ţară în marile combinate chimice de la Govora şi Ocna Mureşului.

7.3.2. Proprietăţile fizice ale carbonatului de sodiu

Carbonatul de sodiu este o substanţă albă, cristalizată, solubilă în apă. Se găseşte sub două forme:

— anhidru Na_2CO_3, denumit comercial sodă calcinată;

— hidratat $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, denumit sodă cristalizată.

Soda cristalizată, lăsată în aer, pierde parţial apa de cristalizare trecînd în monohidratul $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, o pulbere albă.

$$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O \xrightarrow[-\,9H_2O]{t^\circ C} Na_2CO_3 \cdot H_2O$$

Pierderea apei se face mai repede prin încălzire.

7.3.3. Proprietăţile chimice ale carbonatului de sodiu

Din experienţele anterioare am văzut că soda face efervescenţă cu acizii.

> Scrieţi ecuaţia reacţiei sodei cu acidul sulfuric.

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Na_2CO_3	$2HCl$	$2NaCl$	CO_2	H_2O
Carbonat de sodiu	Acid clorhidric	Clorură de sodiu	Dioxid de carbon	Apă

Activitate independentă a elevilor

Tema 1: Reacţia carbonatului de sodiu cu apa

Sarcini de lucru. Adăugaţi carbonat de sodiu Na_2CO_3 într-o eprubetă cu apă. Încercaţi natura soluţiei cu indicatori: turnesol sau fenolftaleină. Ce observaţi? Confruntaţi rezultatul cu informaţiile cuprinse în figura 7.10. Care este cauza colorării soluţiei?

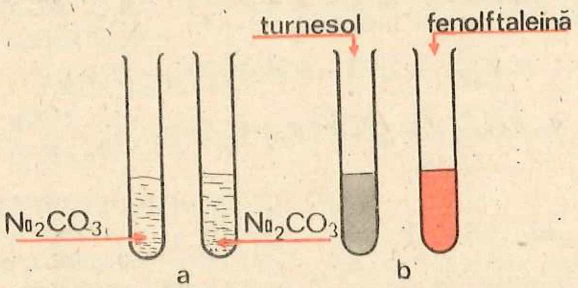


Fig. 7.10. Soluţia carbonatului de sodiu în apă este bazică

Tema 2: Reacţia carbonatului de sodiu cu sărurile

Sarcini de lucru. Turnaţi soluţie de clorură de calciu într-o eprubetă şi adăugaţi soluţie de carbonat de sodiu (fig. 7.11, a) Ce observaţi?

Confruntaţi rezultatul propriu cu informaţiile din figura 7.11,b.

> Pe această proprietate se bazează utilizarea sodei la spălatul rufelor. Se îndepărtează astfel sărurile de calciu din apele care nu fac spumă cu săpunul (ape dure).

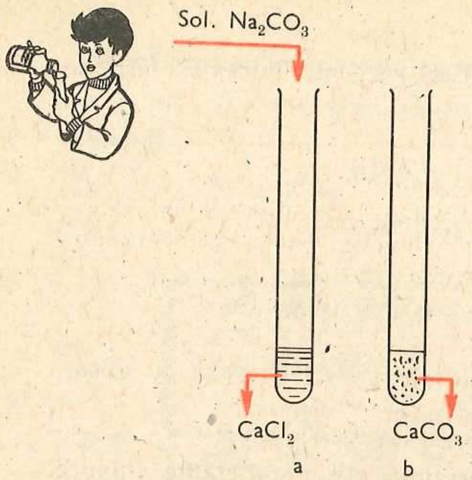


Fig. 7.11. Acțiunea carbonatului de sodiu asupra unor săruri

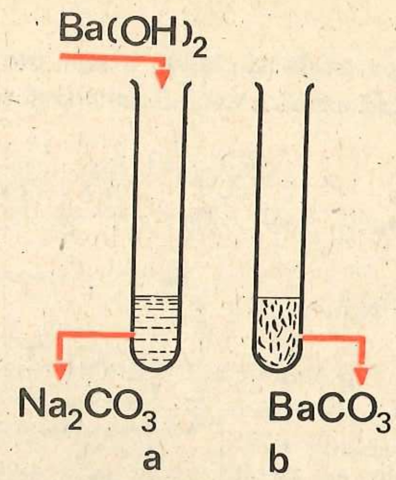


Fig. 7.12. Acțiunea bazelor asupra carbonatului de sodiu

Tema 3: Reacția carbonatului de sodiu cu bazele

Sarcini de lucru. Într-o eprubetă cu soluție de Na_2CO_3 turnați soluție de hidroxid de bariu $Ba(OH)_2$ (fig. 7.12, a). Ce observați?

Confruntați rezultatul obținut cu informațiile furnizate din figura 7.12 b.

Explicația fenomenelor

Tema 1. Carbonatul de sodiu reacționează cu apa și formează un amestec de carbonat acid de sodiu $NaHCO_3$ și hidroxid de sodiu NaOH, sau, în soluții foarte diluate, numai hidroxid de sodiu NaOH:

$$Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3\downarrow + NaOH$$

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2CO_3 \begin{cases} \rightarrow CO_2 \\ \rightarrow H_2O \end{cases}$$

Hidroxidul de sodiu NaOH colorează fenolftaleina în roșu și turnesolul în albastru.

> Reacția stă la baza folosirii carbonatului de sodiu Na_2CO_3 pentru obținerea unor soluții bazice mai puțin caustice decît cu hidroxid de sodiu NaOH.

Tema 2. Carbonatul de sodiu reacționează cu sărurile, formînd un alt carbonat și o altă sare. În experiența efectuată, soda, în reacție cu clorura de calciu $CaCl_2$, formează carbonatul de calciu (precipitat alb) și clorura de sodiu, care, fiind solubilă, rămîne în soluție.

> Scrieți ecuația reacției chimice cu clorura de bariu $BaCl_2$.

Na_2CO_3	+	$CaCl_2$	=	$2NaCl$	+	$CaCO_3\downarrow$
Carbonat de sodiu		Clorură de calciu		Clorură de sodiu		Carbonat de calciu

Tema 3. Carbonatul de sodiu reacționează cu unii hidroxizi, formînd carbonați insolubili și hidroxid de sodiu.

În cazul experimentat, soda, în reacție cu hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$, formează precipitatul de carbonat de calciu $CaCO_3$. Hidroxidul de sodiu NaOH format rămîne în soluție.

> Reacția stă la baza fabricării hidroxidului de sodiu prin metoda cunoscută sub numele de *caustificare*.

Na_2CO_3	+	$Ca(OH)_2$	=	$CaCO_3\downarrow$	+	$2NaOH$
Carbonat de sodiu		Hidroxid de calciu		Carbonat de calciu		Hidroxid de sodiu

Concluzii. Carbonatul de sodiu prezintă atît proprietățile chimice generale ale carbonaților, cît și pe acelea ale sărurilor solubile (v. manualul de clasa a VII-a):

— reacționează cu acizii, degajînd dioxid de carbon (efervescență), conform reacției generale:

Na_2CO_3 + Acid = Sarea de sodiu a acidului + CO_2 + H_2O

— reacționează cu unele baze și formează carbonați insolubili, după reacția generală:

Na_2CO_3 + Bază = Carbonați insolubili + NaOH

— reacționează cu acele săruri, cu care formează carbonați insolubili, conform reacției generale:

Na_2CO_3 + Sare = Carbonat insolubil + Sare de sodiu

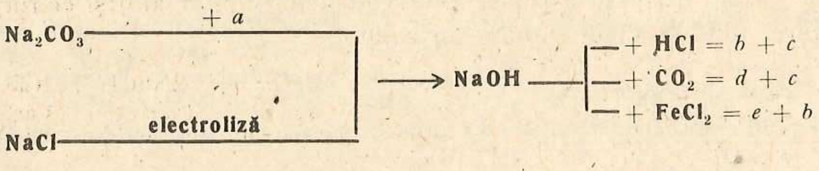
— Soluția carbonatului de sodiu în apă are un caracter alcalin datorită hidroxidului de sodiu format:

$$Na_2CO_3 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3\downarrow + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + H_2CO_3$$

Exerciții și probleme recapitulative

1) De ce metalele alcaline nu se găsesc libere în natură?
2) Dacă metalele alcaline s-ar păstra în aer în vase deschise ce reacții chimice ar putea avea loc? (Indicație: se va lua în considerare atît acțiunea oxigenului cît și umiditatea din aer.)
3) Care este electrovalența metalelor alcaline? Explicați răspunsul.
4) Cum variază reactivitatea chimică a metalelor alcaline? Motivați răspunsul.
5) Se dă schema de mai jos și se cer următoarele:



— stabiliţi care sînt materiile prime din care se poate obţine hidroxidul de sodiu:

— determinaţi ce substanţe chimice corespund literelor din schemă?

— scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare.

6) Urmărind schema următoare

$$NaCl \xrightarrow{+a\,+\,b\,+\,c} Na_2CO_3 \begin{cases} +\ H_2SO_4 = d + b + c \\ +\ BaCl_2 = e + f \\ +\ Ca(OH)_2 = g + h \end{cases}$$

deduceţi:

— care sînt materiile prime necesare obţinerii carbonatului de sodiu prin procedeul amoniacal. Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice;

— care sînt substanţele chimice corespunzătoare literelor d, e, f, g şi h;

— scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice corespunzătoare transformărilor cuprinse în schemă.

7) Ce cantitate de hidroxid de calciu $Ca(OH)_2$ este necesar pentru a transforma complet 10,6 g carbonat de sodiu Na_2CO_3 în sodă caustică?

8) De ce trebuie ţinuţi hidroxizii alcalini în vase bine închise? În caz contrar, cu cine reacţionează şi în ce se pot transforma? Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice.

9) Ştiind că hidroxidul de sodiu comercial (soda caustică) conţine importante cantităţi de carbonat de sodiu (sodă de rufe) se cere:

a) Reacţia chimică de identificare a carbonatului de sodiu Na_2CO_3.

b) Reacţia chimică de purificare a hidroxidului de sodiu, NaOH de carbonatul de sodiu Na_2CO_3, prin transformarea acestuia din urmă într-un carbonat insolubil.

c) Ecuaţiile reacţiilor chimice de la punctele a şi b.

10) Ce cantitate de sulfat de sodiu se obţine prin neutralizarea a 20 g soluţie de hidroxid de sodiu 40% cu acid sulfuric?

11) Stabiliţi care dintre reacţiile de mai jos sînt posibile? Motivaţi răspunsul.

$2NaOH + CuSO_4 = Na_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$

$NaOH + KOH = NaOH + KOH$

$3NaOH + AlCl_3 = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$

12) Folosind informaţiile de mai jos, completaţi şirurile orizontale ale figurii 7.13 astfel încît pe coloana verticală 1 să obţineţi denumirea generală a metalelor din grupa I principală.

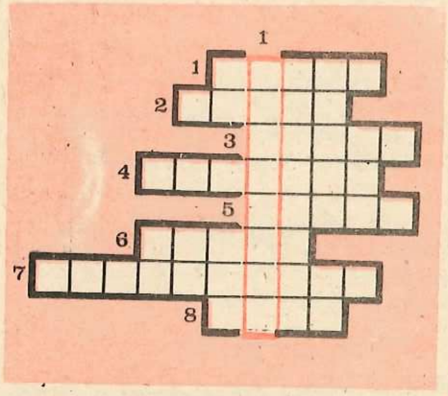
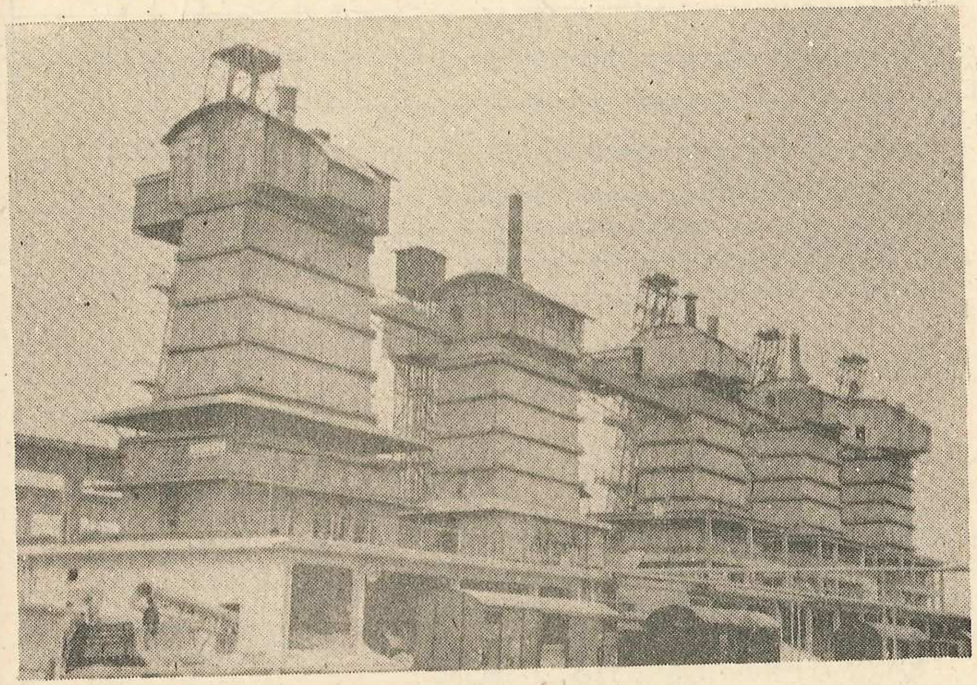


Fig. 7.13.
Rebus chimic

Orizontal

1. Caracterul soluţiei de hidroxid de sodiu.
2. Gaz rar, al cărui atom are o structură electronică stabilă de dublet.
3. Cel mai electropozitiv element din sistemul periodic.
4. Metal alcalin care descompune apa mai energic decît sodiul.
5. Elementul din perioada a doua, cu numărul de ordine $Z = 3$.
6. Metal alcalin care intră în componenţa sodei caustice.
7. Denumirea generală a compusului binar rezultat prin reacţia chimică de combinare dintre un halogen şi un metal.
8. Gazul rar din perioada a doua.

8 Noţiuni despre grupa a II-a principală a sistemului periodic al elementelor



Cuptoare de var de la Fabrica de Ciment din Turda

8.1. Caractere generale

În grupa a II-a principală a sistemului periodic se găsesc următoarele elemente: beriliul Be, magneziul Mg, calciul Ca, stronţiul Sr, bariul Ba şi radiul Ra, element radioactiv. Avînd proprietăţi intermediare între metalele alcaline (grupa I) şi cele pămîntoase (grupa a III-a), elementele grupei a II-a (fig. 8.1) sînt denumite şi metale alcalino-pămîntoase. Structura atomilor acestor metale este dată în figura 8.2. (În figurile 8.1 şi 8.2 s-au utilizat masele atomice rotunjite, întrucît aceste valori se vor folosi în rezolvarea problemelor.)

Din cele două reprezentări se pot deduce următoarele:

— numărul atomic Z, numărul de masă A şi raza atomică cresc de la beriliu la bariu;

— atomii tuturor metalelor alcalino-pămîntoase au doi electroni pe stratul exterior. Aceasta explică caracterul electropozitiv al acestor elemente.

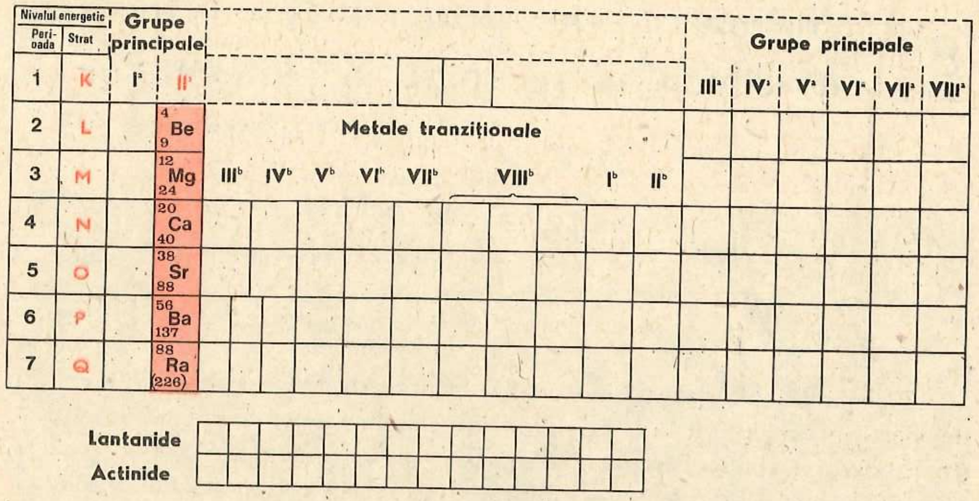


Fig. 8.1. Poziția grupei a II-a principală în sistemul periodic

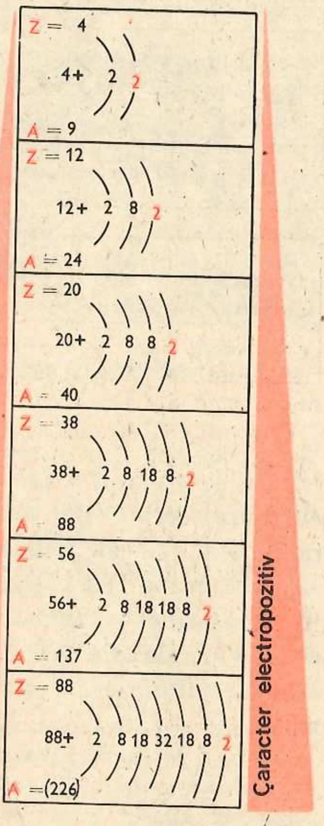


Fig. 8.2. Structura electronică a atomilor elementelor din grupa a II-a principală

Atomii metalelor alcalino-pămîntoase ajung la structuri stabile de dublet (Be) sau de octet (restul elementelor) prin cedarea celor doi electroni de valență.

Ionii formați au configurația atomului gazului rar precedent.

Ionizarea atomilor metalelor alcalino-pămîntoase poate fi redată sub forma generală:

$$M\colon \longrightarrow M^{2+} + 2e^-$$

Atomul metalului alcalino-pămîntos — Ionul metalului alcalino-pămîntos

$$\text{sau } M^{II} \longrightarrow M^{2+} + 2e^-$$

> Reprezentați schematic procesele de ionizare ale magneziului și calciului.

Metalele alcalino-pămîntoase au, prin urmare, electrovalența +2, egală cu numărul grupei din care fac parte.

Caracterul electropozitiv crește în grupă de la beriliu Be la bariu Ba. Cu elemente cu caracter electronegativ pronunțat, metalele alcalino-pămîntoase formează compuși ionici:

$$:\ddot{Cl}\cdot + Mg + \cdot\ddot{Cl}: \longrightarrow :\ddot{Cl}:^- \; Mg^{2+} \; :\ddot{Cl}:^- \text{ sau } Mg^{2+}\, 2Cl^-$$

Atom de clor + Atom de magneziu + Atom de clor ⟶ Clorură de magneziu (compus ionic)

$$Mg: + \cdot\ddot{O}: \longrightarrow Mg^{2+} :\ddot{O}:^{2-} \text{ sau } Mg^{2+}\, O^{2-}$$

Atom de magneziu + Atom de oxigen ⟶ Oxid de magneziu (compus ionic)

Formarea ionilor metalelor alcalino-pămîntoase realizîndu-se prin cedare de electroni, rezultă caracterul reducător al metalelor alcalino-pămîntoase (mai slab decît al metalelor alcaline, dar destul de pronunțat). Acțiunea reducătoare a metalelor alcalino-pămîntoase își găsește aplicații la obținerea elementelor din compuși. De exemplu:

> Scrieți procesele de oxidare a magneziului și de reducere a siliciului, prin evidențierea schimbului de electroni.

$$SiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{+4e^-} Si + 4\, MgCl_2$$

Tetraclorură de siliciu + Magneziu ⟶ Siliciu + Clorură de magneziu

> Generalizați reacțiile de formare a clorurilor și oxizilor metalelor alcalino-pămîntoase.

Comparînd o panglică de magneziu din dotarea laboratorului cu una proaspăt curățată, se observă că metalele alcalino-pămîntoase în aerul atmosferic devin mate, deoarece se acoperă cu un strat de oxid.

Acesta are rol protector pentru restul metalului. Metalele alcalino-pămîntoase sînt deci reactive. Din acest motiv nu se găsesc libere în natură, ci numai sub formă de compuși: carbonați ($CaCO_3$, $MgCO_3$), sulfați ($CaSO_4$) etc.

Metalele alcalino-pămîntoase se obțin prin electroliza sărurilor topite; metalul se depune pe catod.

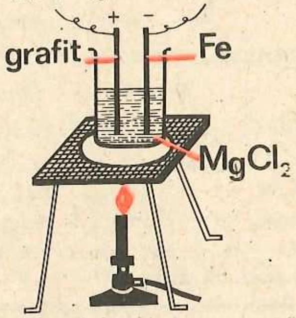


Fig. 8.3. Obținerea magneziului prin electroliza topiturii de clorură de magneziu

Demonstrație experimentală

Într-un vas (cană) de ceramică, se pune clorură de magneziu anhidră. Se introduc doi electrozi: un anod de grafit și un catod din sîrmă de fier (fig. 8.3). Se încălzește vasul la un bec de laborator pînă ce clorura de mag-

Cum variază densitatea și temperatura de topire a metalelor alcalino-pămîntoase?

neziu $MgCl_2$ se topește. Se leagă cei doi electrozi la o sursă de curent de 6—10 V. Se lasă să treacă curentul electric cîteva minute. După răcire, se constată depunerea unui strat lucios de magneziu pe sîrma de fier.

Principalele constante fizice ale metalelor alcalino-pămîntoase sînt trecute în tabelul 8.1.

Tabelul 8.1

Metalul alcalino-pămîntos	Densitatea la 0°C în g/cm^3	*P.t.* °C	*P.f.* °C
Beriliu	1,86	1285	spre 3000
Magneziu	1,74	650	1100
Calciu	1,54	845	1440
Stronțiu	2,60	757	1366
Bariu	3,74	710	1810

Activitate independentă a elevilor

Luați două pahare Berzelius de circa 200 ml care conțin 100 ml apă. Degresați cu eter o panglică de magneziu, pe care tăiați-o cu un foarfece în bucăți mai mici.

Introduceți cîteva bucăți de magneziu în apă, la rece. Încălziți celălalt pahar pînă ce apa începe să fiarbă.

În acest moment introduceți bucăți de magneziu. Așteptați 1—2 minute continuînd încălzirea.

Ce observați? Consultați și figura 8.4.

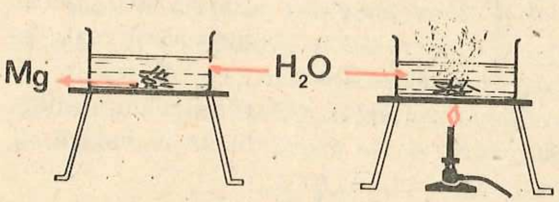


Fig. 8.4. Magneziul descompune apa numai la cald

Scrieți ecuația termochimică a reacției de descompunere a apei de către un metal alcalino-pămîntos M^{II}.
Indicați o modalitate de a pune în evidență caracterul bazic al soluției $M(OH)_2$.

Experiența pune în evidență reactivitatea mai mică a magneziului în comparație cu metalele alcaline. Descompunerea apei de către magneziu (și toate metalele alcalino-pămîntoase), cu degajare de hidrogen, are loc numai la cald

$$Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$$

Dat fiind faptul că am folosit frecvent magneziul atît în demonstrațiile experimentale, cît și în activitatea independentă, am căpătat pînă acum și destule alte cunoștințe privind proprietățile chimice ale acestuia.

Acestea sînt redate succint în schema de mai jos:

Magneziul reacționează cu
- → **clorul:** $Mg + Cl_2 = MgCl_2$
- → **oxigenul:** $2Mg + O_2 = 2MgO$
- → **sulful:** $Mg + S = MgS$
- → **apa: (la cald)** $Mg + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2\uparrow$
- → **acizii:** $Mg + 2HCl = MgCl_2 + H_2\uparrow$
- → **sărurile:** $Mg + CuSO_4 = MgSO_4 + Cu\downarrow$

Prin analogie deduceți proprietățile chimice ale calciului.

Celelalte metale alcalino-pămîntoase prezintă aceleași proprietăți chimice ca și magneziul; aceste proprietăți sînt recapitulate în schema de la problema 1, pag. 192.

Această proprietate este folosită la obținerea focurilor de artificii.

Sărurile de calciu, stronțiu și de bariu pot fi recunoscute după proprietatea lor de a colora intens flacăra albastră a unui bec de gaz și anume: sărurile de calciu în roșu-portocaliu, cele de stronțiu în roșu-carmin, iar cele de bariu în verde.

Magneziul este folosit mult în practică sub formă de aliaje. Cele mai utilizate sînt *magnaliul* și *electronul*.

Magnaliul este un aliaj pe bază de aluminiu care conține pînă la 30% magneziu. Acest aliaj este mai dur și mai rezistent decît aluminiul și poate fi prelucrat mai ușor.

Electronul este un aliaj pe bază de magneziu care conține pînă la 10% aluminiu, pînă la 4—5% zinc și pînă la 1,7% mangan. Aliajul electron prezintă proprietăți mecanice superioare magneziului pur.

Prezența unei cantități mici (aproximativ 0,05%) de magneziu în fontă îi mărește ductilitatea și rezistența la rupere.

Calciul prezintă o mare importanță sub formă de compuși (oxid de calciu CaO, carbonat de calciu $CaCO_3$, hidroxid de calciu $Ca(OH)_2$). De asemenea, ionii de calciu joacă un important rol biochimic (vezi lectura: „Rolul biochimic al sărurilor de calciu").

Apele care conțin săruri solubile de calciu (ioni de calciu Ca^{2+}) se numesc ape dure. Alimentele fierb greu în apă dură, iar săpunul nu face spumă în astfel de ape. În consecință, apele dure nu sînt indicate pentru scopuri casnice. Adăugarea de sodă de rufe Na_2CO_3 la apele dure face ca acestea să poată fi folosite la spălatul rufelor. Operația de îndepărtare a ionilor de calciu Ca^{2+}

din apele dure, sub formă de carbonat de calciu $CaCO_3$ insolubil, prin tratare cu soluție de carbonat de sodiu Na_2CO_3, poartă numele de *dedurizare*.

Dedurizarea este necesară atît pentru uz casnic, cît și pentru uz industrial.

Teme de control

1. Știind că reactivitatea (precum și caracterul electropozitiv) al metalelor alcalino-pămîntoase crește în grupă de sus în jos, deduceți cum va avea loc reacția de descompunere a apei de către calciu? Scrieți ecuația termochimică a descompunerii apei de către calciu.

2. De ce magneziul, ținut în aer, după un timp își pierde luciul și se aprinde mai greu? Ce reprezintă pelicula subțire cu care se acoperă?

8.2. Compuși mai importanți ai calciului

Cei mai importanți compuși ai calciului, cu largi aplicații practice, sînt:

— oxidul de calciu CaO, cu denumirea tehnică: var nestins;

— hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$, cu denumirea tehnică: var stins;

— carbonatul de calciu $CaCO_3$, cu denumirea tehnică: piatră de var sau calcar.

8.2.1. Oxidul de calciu CaO

Obținere. Industrial, varul nestins CaO se obține prin descompunerea termică a calcarului (materia primă folosită), al cărui component principal este carbonatul de calciu $CaCO_3$ (v. paragraful 5.5.2.1.).

Proprietăți fizice

Oxidul de calciu este o substanță solidă, albă, friabilă (se sfărîmă ușor), cu temperatura de topire ridicată.

> Din cauza punctului de topire ridicat este folosit ca material refractar pentru căptușirea unor cuptoare.

Proprietățile chimice. Oxidul de calciu, fiind un oxid bazic, va prezenta toate proprietățile acestora.

Activitate independentă a elevilor

Tema 1: Reacția oxidului de calciu cu apa

Sarcini de lucru. Într-un pahar Berzelius puneți un bulgăre mic de var nestins (CaO) și adăugați, cu grijă, apă.

Atenție! Nu stați prea aproape de vasul în care are loc reacția. Din cauza căldurii degajate ar putea sări stropi, care provoacă arsuri.

Lăsați să se limpezească și apoi decantați. În soluția limpede obținută adăugați soluție de fenolftaleină. Ce observați? Confruntați rezultatele cu informațiile din figura 8.5.

Tema 2: Reacția oxidului de calciu cu acizii

Sarcini de lucru. Într-o eprubetă cu oxid de calciu turnați soluție de acid clorhidric.

Ce observați? Confruntați rezultatele cu informațiile din figura 8.6.

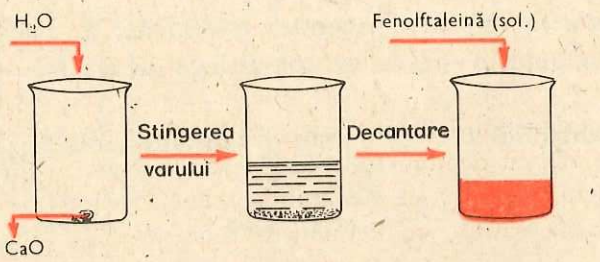


Fig. 8.5. Stingerea varului și cercetarea caracterului bazic al soluției obținute

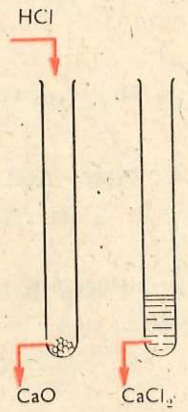


Fig. 8.6. Reacția oxidului de calciu cu acidul clorhidric

Explicația fenomenelor. *Tema 1.* **Oxidul de calciu reacționează cu apa, dînd hidroxid de calciu, care înroșește soluția de fenolftaleină.**

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

Operația poartă numele de stingerea varului.

> Reacția stă la baza obținerii varului stins $Ca(OH)_2$, utilizat în construcție.

> Scrieți ecuația termochimică.

Reacția este puternic exotermă. Vasul în care s-a executat experiența se încălzește.

Tema 2. **Ca orice oxid bazic, oxidul de calciu reacționează cu acizii, formînd sărurile acizilor respectivi și apă.** Cu acidul clorhidric s-a format clorura de calciu:

$$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$$

> Oxidul de calciu este utilizat și în laborator:
> — ca deshidratant (absoarbe apa),
> — ca reactiv pentru obținerea sărurilor de calciu.

Teme de control

1. De ce varul nestins CaO, ținut mult timp în aer, se degradează? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice ce se petrec.

2. Ce cantitate de var nestins CaO, în kilograme și în moli, se obține prin calcinarea unei cantități de 11 kg piatră de var $CaCO_3$ care conține 10% impurități?

8.2.2. Hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$

Obținere. Atît în industrie, cît și în laborator, hidroxidul de calciu se obține în urma reacției oxidului de calciu cu apă (stingerea varului).

Proprietăți fizice. Hidroxidul de calciu este o substanță solidă, puțin solubilă în apă.

Activitate independentă a elevilor

Într-o eprubetă cu oxid de calciu CaO proaspăt, nehidratat, turnați, picătură cu picătură, apă (fig. 8.7). Căldura degajată din reacție este atît de mare, încît apa se evaporă în întregime. Oxidul de calciu a fost total transformat în hidroxid de calciu.

La reziduul solid obținut adăugați încă 5—6 ml apă. Se observă că hidroxidul de calciu este parțial solubil în apă (rămîne o suspensie).

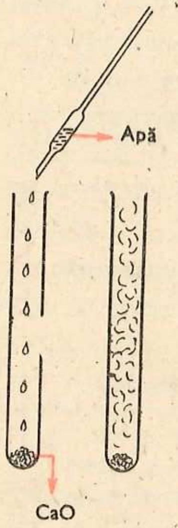


Fig. 8.7. Stingerea varului

Suspensia de hidroxid de calciu în apă se numește lapte de var, iar soluția limpede, apă de var.

> Laptele de var este folosit în construcție, la obținerea mortarului și ca bactericid. Apa de var este folosită în industria alimentară.

Proprietăți chimice. Hidroxidul de calciu este o bază puternică și prezintă toate proprietățile bazelor.

Activitate independentă a elevilor

Tema 1: Acțiunea hidroxidului de calciu asupra indicatorilor

Sarcini de lucru. Luați două eprubete cu apă de var. În prima turnați soluție de fenolftaleină, iar în cea de-a doua soluție de turnesol (fig. 8.8,a). Ce observați?

Confruntați rezultatele obținute cu informațiile din figura 8.8,b.

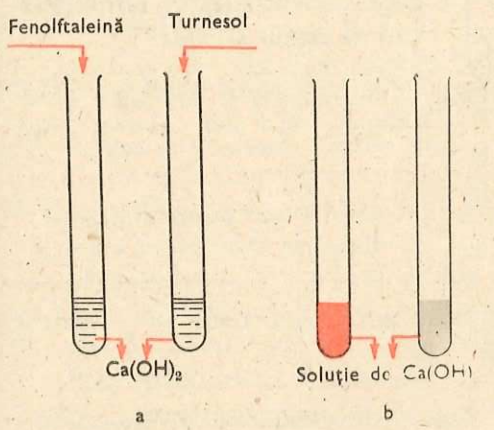


Fig. 8.8. Acțiunea hidroxidului de calciu asupra indicatorilor

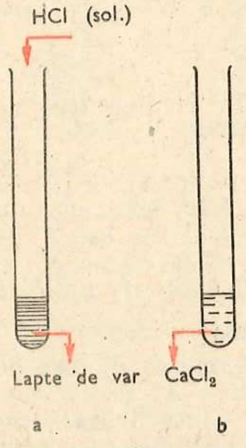


Fig. 8.9. Reacția de neutralizare între hidroxidul de calciu și acidul clorhidric

Tema 2: Reacția hidroxidului de calciu cu acizii

Sarcini de lucru. Turnați soluție de acid clorhidric HCl într-o eprubetă cu lapte de var (fig. 8.9,a). Ce observați?

Confruntați rezultatele obținute cu informațiile din figura 8.9,b.

Tema 3: Reacția hidroxidului de calciu cu oxizii acizi

Sarcini de lucru. Expirați printr-un tub de sticlă într-o eprubetă cu apă de var (fig. 8.10,a). Ce observați?

Confruntați rezultatele obținute cu informațiile din figura 8.10,b.

Tema 4: Reacția hidroxidului de calciu cu sărurile

Sarcini de lucru. a) Turnați apă de var peste soluția de carbonat de sodiu (fig. 8.11,a). Ce observați?

Confruntați rezultatele obținute cu informațiile din figura 8.11,b.

b) Luați, în cinci eprubete, următoarele soluții: carbonat de sodiu Na_2CO_3, carbonat de magneziu $MgCO_3$, clorură de fier (III) $FeCl_3$, azotat de cobalt (II) $Co(NO_3)_2$, clorură de fier (II) $FeCl_2$. Adăugați în fiecare eprubetă soluție limpede de hidroxid de calciu $Ca(OH)_2$.

Comparați aspectul precipitatelor. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

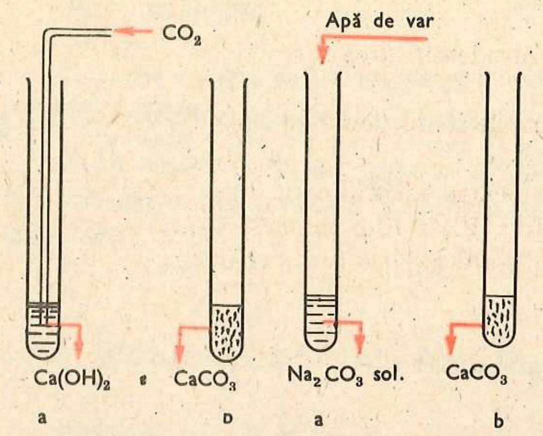


Fig. 8.10. Reacţia hidroxidului de calciu cu dioxidul de carbon

Fig. 8.11. Reacţia hidroxidului de calciu cu carbonatul de sodiu

Concluzii: Hidroxidul de calciu prezintă toate proprietăţile bazelor:

— colorează indicatorii (fenolftaleina în roşu, turnesolul în albastru);

— reacţionează cu acizii (reacţie de neutralizare), formînd săruri de calciu şi apă:

$$Ca(OH)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2H_2O$$

Hidroxid de calciu | Acid clorhidric | Clorură de calciu | Apă

> Reacţia este utilizată pentru obţinerea sărurilor de calciu.

(suspensia de hidroxid de calciu se limpezeşte la adăugarea acidului, deoarece se formează clorura de calciu solubilă);

— reacţionează cu oxizii acizi, formînd săruri de calciu şi apă:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 \downarrow + H_2O$$

Hidroxid de calciu | Dioxid de carbon | Carbonat de calciu | Apă

> Reacţia stă la baza folosirii laptelui de var în construcţie (întărirea mortarului, tencuielii). În laborator este reacţia de recunoaştere a dioxidului de carbon.

— reacţionează cu anumite săruri, formînd unele săruri greu solubile în apă:

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Hidroxid de calciu | Carbonat de sodiu | Carbonat de calciu | Hidroxid de sodiu

> Această reacţie se foloseşte în industrie la obţinerea hidroxidului de sodiu prin metoda caustificării. În laborator, reacţia se foloseşte în identificarea acidului carbonic şi a carbonaţilor solubili.

— reacţionează şi cu sărurile metalelor ai căror hidroxizi sînt insolubili, de exemplu: $Co(NO_3)_2$, $FeCl_3$ etc.

Teme de control

1. Aveţi, la mesele de lucru, două sticle de reactivi neetichetate care conţin soluţii incolore. Sînteţi informaţi că una din cele două sticle conţine lapte de var $Ca(OH)_2$, iar cealaltă clorură de sodiu NaCl.

Se cere:

a) Ce reacţie propuneţi pentru identificarea soluţiei de hidroxid de calciu? Scrieţi ecuaţia reacţiei.

b) Cum puteţi identifica clorura de sodiu (ionul de clor)? Scrieţi ecuaţia reacţiei.

c) Justificaţi reacţiile propuse pentru identificarea ionilor Ca^{2+} şi Cl^-.

2. Prin tratare cu acid clorhidric HCl a 10 g var nestins CaO, care este impurificat cu piatră de var $CaCO_3$, s-a degajat o cantitate de gaz de 0,44 g.

Se cere:

a) Ecuaţiile reacţiilor chimice.

b) Conţinutul procentual al impurităţilor.

8.2.3. Carbonatul de calciu $CaCO_3$

Se găseşte în natură sub formă de: calcar (în Carpaţii Meridionali şi Apuseni), cretă şi marmură (la Ruşchiţa, Vaşcău, Niculiţel).

Oasele şi cojile de ouă conţin carbonat de calciu $CaCO_3$.

Proprietăţi fizice. Carbonatul de calciu pur este o substanţă solidă, incoloră, insolubilă în apă.

Proprietăţi chimice. Carbonatul de calciu reacţionează cu acizii, cu efervescenţă (v. paragraful 5.5.2.2.).

Activitate independentă a elevilor

Aveţi la dispoziţie două bucăţi de rocă cu aspect asemănător, dintre care doar una este din marmură. Verificaţi experimental, după indicaţiile din figura 8.12, care dintre cele două eşantioane este confecţionat din marmură.

Soluţia problemei. Bucata a, reacţionînd cu efervescenţă cu acidul clorhidric, HCl, este marmura, iar bucata b, care nu dă reacţia de mai sus, este o imitaţie de marmură.

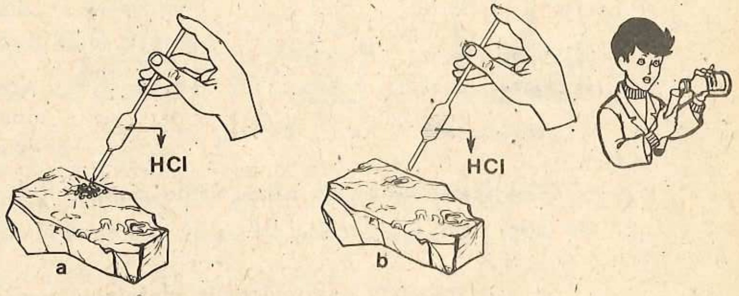


Fig. 8.12. Recunoaşterea marmurei

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3 \left\langle \begin{matrix} CO_2 \\ H_2O \end{matrix} \right.$$

Carbonat de calciu | Acid clorhidric | Clorură de calciu | Acid carbonic

Unde își găsește aplicație reacția carbonaților cu acizii?

Reacția stă la baza obținerii varului nestins.

Am văzut din lecțiile anterioare că, la temperaturi ridicate, în cuptoare, în jur de 900°C, carbonatul de calciu se descompune în var nestins CaO și dioxid de carbon:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Demonstrație experimentală

Se face o suspensie de carbonat de calciu în apă prin barbotarea unui curent de dioxid de carbon în apă de var (fig. 8.13,a). Se continuă barbotarea pînă la dispariția precipitatului (fig. 8.13,b).

Se încălzește ușor soluția de carbonat acid de calciu. Reapare precipitatul de carbonat de calciu insolubil, iar gazul degajat stinge flacăra unui chibrit (fig. 8.13 c).

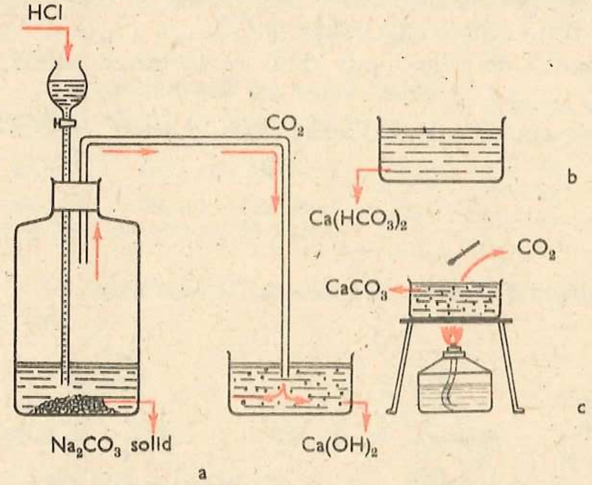


Fig. 8.13. Transformarea carbonatului neutru de calciu în carbonat acid de calciu și invers

Dioxidul de carbon CO_2, în prezența apei, reacționează cu carbonatul de calciu $CaCO_3$, trecîndu-l în carbonat acid de calciu $Ca(HCO_3)_2$ solubil:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

Prin încălzire, a avut loc reacția inversă

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Solubilitatea diferită a carbonatului neutru de calciu și a carbonatului acid de calciu are o mare importanță în natură. Dizolvarea carbonatului de calciu $CaCO_3$, din munții calcaroși, de către dioxidul de carbon CO_2, în prezența apei, a dus la formarea peșterilor. Cele două reacții opuse de mai sus,

formarea carbonatului acid de calciu solubil și reprecipitarea carbonatului de calciu, stau la baza formării stalactitelor și stalagmitelor din peșteri. Apariția acestor formațiuni calcaroase se explică în modul următor: apa bogată în dioxid de carbon, trecînd printre roci calcaroase, dizolvă carbonatul neutru de calciu, transformîndu-l în carbonat acid de calciu, solubil.

Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice ale procesului de formare a stalactitelor și stalagmitelor.

Aceste ape subterane, bogate în carbonat de calciu, în drumul lor, se pot prelinge pe pereții peșterilor unde, din cauza aerului cald, depun pe tavan și pe sol calcar, formînd astfel stalactitele și respectiv stalagmitele.

Dacă în cazanele cu abur se folosesc ape care conțin, pe lîngă carbonați solubili, și ioni de Ca^{2+} (săruri de calciu solubile), în soluție se va forma carbonat acid de calciu $Ca(HCO_3)_2$ solubil. Prin încălzirea apei, carbonatul acid de calciu $Ca(HCO_3)_2$ se descompune, iar carbonatul de calciu insolubil rezultat se depune ca o crustă pe cazan. Cu timpul, crusta se fisurează și provoacă corodarea cazanelor. Din această cauză nu sînt indicate apele dure în industrie.

Teme de control

1. Pentru obținerea varului nestins CaO se folosește o cantitate de 10,2 tone piatră de var $CaCO_3$, de puritate 85%. Se cere:

a) ecuația reacției chimice,

b) cantitatea de var nestins CaO format.

2. Reprezentați compoziția carbonatului de calciu $CaCO_3$ în următoarele moduri:

a) procentual (% Ca, % C, % O),

b) raportul de masă exprimat prin cele mai mici numere întregi ($Ca:C:O = m_1 : m_2 : m_3$).

8.2.4. Materiale de construcție

Înfăptuirea impetuoasei dezvoltări economico-sociale a țării noastre, prevăzută în Directivele Congresului al XIII-lea al Partidului Comunist Român și în Programul Partidului Comunist Român de făurire a societății socialiste multilateral dezvoltate și înaintare a României spre comunism, va necesita în următorii ani realizarea unui impunător volum de investiții. Corespunzător

acestuia, industria construcțiilor și implicit a materialelor de construcții vor cunoaște o dezvoltare pe măsura sarcinilor pe care trebuie să le satisfacă.

Materialele de construcție de cea mai mare importanță sînt: cimentul, varul și ipsosul, materiale care aparțin categoriei denumite *lianți minerali artificiali*.

Prin *liant* se înțelege orice material capabil a lega între ele alte materiale. Lianții formează cu apa amestecuri plastice, aderente la materialele ce trebuie legate și care se întăresc într-un timp scurt, fără a-și modifica volumul, asigurînd stabilitatea construcției.

Proprietatea de liant a cimentului, varului și ipsosului, natura lor neorganică precum și obținerea lor pe cale artificială explică încadrarea acestora în categoria materialelor de construcție denumite lianți minerali artificiali.

În funcție de comportarea față de apă a amestecului plastic obținut din apă și lianții mai sus menționați, acestea se împart în: nehidraulici și hidraulici.

Lianții nehidraulici, amestecați cu apa, au nevoie de mediu uscat pentru a se întări, iar după întărire nu rezistă la acțiunea apei. Lianții hidraulici, în amestec cu apa, se întăresc în mediu umed și chiar sub apă, iar după întărire rezistă la acțiunea apei.

Din prima grupă fac parte ipsosul și varul de construcție, iar din cea de-a doua grupă, cimentul și varul hidraulic.

Cimentul este cel mai important material de construcție. Materiile prime folosite pentru fabricarea cimentului sînt: rocile calcaroase cu minimum 80% carbonat de calciu și rocile argiloase.

Principiul fabricației constă în arderea, la temperatură de 1 450—1 500°C, în cuptoare rotative orizontale, cu funcționare continuă, a unui amestec fin măcinat și bine omogenizat de roci calcaroase și argiloase. Amestecul trebuie să fie astfel realizat încît să conțină circa 76% carbonat de calciu. Produsul obținut în urma arderii se prezintă sub forma unor granule de culoare gri-închis și se numește *clincher*.

Dacă amestecul mai sus menționat se introduce în cuptor sub forma unei paste (cu cca 33% umiditate), procedeul de obținere a clincherului se numește umed, iar dacă se introduce sub formă de pulbere, procedeul se numește uscat.

Procedeul uscat de fabricație este mai modern și mai economic, necesitînd, pentru obținerea unei tone de clincher, un consum de căldură cu circa 50% mai redus decît procedeul umed.

Mecanismul formării clincherului în cuptorul rotativ constă în descompunerea termică a calcarului în dioxid de carbon și oxid de calciu, deshidratarea argilei și reacționarea oxidului de calciu cu oxizii de siliciu, aluminiu și fier (rezultate din argilă). Se formează compuși cu compoziție complexă.

Clincherul obținut din cuptor (indiferent prin care dintre procedee) se macină pînă la starea de pulbere împreună cu un adaos de 3—4% ghips: astfel se obține *cimentul*.

Prin tratarea cimentului cu apă se produc transformări chimice care fac ca amestecul plastic de ciment și apă să se transforme într-un amestec rigid și apoi să se întărească treptat.

Cimentul se folosește, în general, pentru orice lucrări de construcții, fie singur, fie sub formă de beton sau beton armat.

Betonul este un conglomerat artificial, care se obține prin întărirea unui amestec de pietriș, ciment și apă.

Betonul turnat în rețele de sîrmă sau vergele de fier se numește *beton armat*.

Din ciment și azbest se obține un produs important, *azbocimentul*, folosit ca material de construcție sub formă de plăci de acoperiș, tuburi de canalizare și țevi.

Industria de ciment din țara noastră, reprezentată prin combinatele de materiale de construcție de la Medgidia, Bicaz, Fieni, Bîrsești (Tîrgu-Jiu), Cîmpulung-Muscel, Aleșd, Hoghiz, s-a îmbogățit de curînd cu noi și foarte moderne linii tehnologice de ciment la Fieni și Deva.

Republica Socialistă România obține unul din ritmurile cele mai înalte de dezvoltare a producției de ciment, ocupînd un loc de frunte în ierarhia mondială.

Din punctul de vedere al capacităților de producție, începînd cu anul 1974 s-a trecut de la liniile tehnologice de 800 t clincher /zi la cele de 3 000 t clincher/zi, instalații de vîrf pe plan mondial.

Directivele celui de-al XIII-lea Congres al Partidului Comunist Român prevăd pentru cincinalul 1986—1990 dezvoltarea în continuare a industriei materialelor de construcții și prelucrării lemnului, pentru acoperirea cerințelor programului de investiții și nevoilor populației. Producția de ciment se realizează în special prin procedeul uscat.

Republica Socialistă România își completează calitatea de țară producătoare de ciment cu aceea de țară exportatoare de ciment cît și de fabrici de ciment. Astfel, România exportă ciment în aproape 40 de țări răspîndite pe suprafața întregului glob pămîntesc și a livrat fabrici de ciment în multe țări, printre care R.S.F. Iugoslavia, Liban, Siria, Pakistan, R.P.D. Coreea, R.P. Chineză, R.S. Vietnam.

Varul este un liant mineral artificial, care se obține prin arderea în cuptoare cu funcționare continuă sau intermitentă a rocilor calcaroase, pînă la descompunerea totală a carbonatului de calciu conținut în acestea.

După calitatea rocilor calcaroase folosite se obțin următoarele categorii de var:

Tabelul 8.2

Compoziția rocii calcaroase			Denumirea materiei prime	Denumirea produsului obținut
$CaCO_3$	$MgCO_3$	Impurități argiloase		
98—100%	urme	max. 2%	Calcar	Var gras
90—100%	0—5%	0—5%	Calcar	Var de construcție calitatea I
90—100%	0—5%	5—10%	Calcar	Var de construcție calitatea II (slab)
70—90%	0—10%	10—30%	Calcar mărnos	Var hidraulic

Comportarea varului la stingere cu apă este diferită în funcție de calitatea acestuia.

> Scrieți ecuația reacției de stingere a varului.

Astfel varul gras, prin stingere, dezvoltă căldură mare și dă o pastă unsuroasă la pipăit, albă, compactă.

Varul slab dezvoltă o căldură mai mică, iar pasta e mai puțin albă și compactă.

Varul hidraulic este gălbui și, în contact cu apa, se întărește. Deoarece rezistă la acțiunea apei, se folosește la construcții sub apă.

Varul este folosit în industria construcțiilor ca liant, împreună cu nisipul și apa (mortar), precum și în industria siderurgică, chimică, alimentară ca și în agricultură.

> Scrieți ecuația reacției de întărire a mortarului, știind că nisipul SiO_2 are rolul de a asigura porozitatea mortarului.

În țara noastră cuptoare de var moderne se găsesc în combinatele de materiale de construcții arătate mai înainte.

Ipsosul este un liant nehidraulic, care se obține prin încălzirea ghipsului ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) la 125°C.

La această temperatură ghipsul pierde o parte din apa sa de cristalizare, transformîndu-se într-un hidrat mai sărac în apă, cu compoziția $2CaSO_4 \cdot H_2O$ (sulfat de calciu semihidrat), cunoscut sub numele de ipsos:

$$2(CaSO_4 \cdot 2H_2O) \xrightarrow{125°C} 2(CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O) + 3H_2O$$

Încălzit mai departe, la 200°C, ghipsul pierde în întregime apa de cristalizare, trecînd în sulfat de calciu anhidru:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow{200°C} CaSO_4 + 2H_2O$$

Acesta se combină cu apa, ca și ipsosul, dar nu are proprietatea de a forma o masă compactă. Din acest motiv, în procesul de fabricație al ipsosului se urmărește cu grijă evoluția temperaturii, pentru a se evita formarea sulfatului de calciu anhidru.

Pentru deshidratarea ghipsului pînă la faza de ipsos se folosește industrial cazanul fierbător, în care ghipsul este introdus sub formă de pulbere, sau cuptorul rotativ orizontal, în care ghipsul este introdus sub formă de bucăți cu dimensiunea de 20—40 mm.

Amestecat cu apa, ipsosul se întărește după scurtă vreme, formînd o masă compactă. Pe această proprietate se bazează întrebuințarea ipsosului pentru confecționarea de mulaje, precum și în construcție.

Amestecat cu ulei de in servește la chituirea geamurilor.

Amestecat cu clei și cu diferite substanțe colorate se numește *stuc*, din care se realizează imitații de marmură, sau diverse ornamentații.

Centre industriale importante de producere a ipsosului în țară se găsesc la Turda și Aghireș.

Rolul biochimic al sărurilor de calciu

Lectură

Solul, apele, organismele animale și vegetale sînt bogate în săruri de calciu.

Organismele animale primesc sărurile de calciu necesare prin intermediul plantelor care le absorb din sol. Cantitatea mare de săruri de calciu extrase din sol de către plante se poate vedea din tabelul 8.3, în care se exprimă calciul extras din sol în oxid de calciu CaO.

Tabelul 8.3

Planta	Secară		Grîu		Cartofi		Sfeclă de zahăr	
Forma	Boabe	Paie	Boabe	Paie	Tuberculi	Tulpină	Rădăcină	Tulpină
kg CaO la tonă	0,9	2,9	0,5	2,5	0,3	8	0,6	1,7

Deși culturile consumă multe săruri de calciu din pămînt, nu se observă sărăcirea terenurilor în calciu, decît foarte rar.

Importanța sărurilor de calciu pentru organism este foarte mare, deoarece în afară de faptul că intră în compoziția oaselor, ele influențează și metabolismul. Cantitatea de calciu necesară organismului uman în 24 ore este de circa 0,7 g. Asigurarea sau nu a necesarului de calciu depinde de natura alimentației: aportul de calciu este mai mic în regim vegetarian, mai mare în regim carnivor și foarte mare în regim lactat. Asimilarea hranei se face mult mai bine în prezența unei cantități mari de calciu.

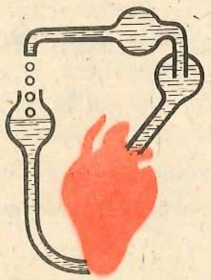


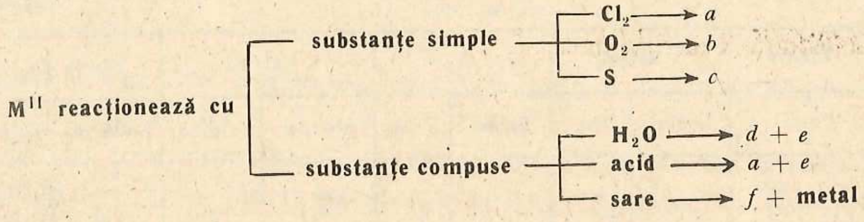
Fig. 8.14. Inima de broască continuă să pulseze dacă se introduce în ea o soluție apoasă conținînd săruri în concentrație egală cu cea din sînge

Prezența ionilor de calciu Ca^{2+} *în sînge reglează funcționarea inimii. Este cunoscut faptul că dacă o inimă de broască, proaspăt extrasă, se spală cu o soluție apoasă conținînd săruri în concentrație egală cu cea din sînge (9 g* NaCl, *0,42 g* KCl, *0,24 g* $CaCl_2$, *0,2 g* $NaHCO_3$ *și 2 g glucoză la litrul de apă), continuă să pulseze, eliminînd soluția (fig. 8.14). Dacă se mărește cantitatea de ioni de potasiu* K^+, *activitatea inimii slăbește, pentru ca la un exces de ioni* K^+ *să înceteze. Dimpotrivă, creșterea cantității de clorură de calciu (ioni de* Ca^{2+} *în soluție) intensifică mult activitatea inimii, chiar după ce activitatea va înceta datorită excesului de ioni* K^+. *Existenta concomitentă a celor* ***doi ioni*** (K^+ ***și*** Ca^{2+}) ***are ca rezultat o funcționare normală a inimii. Activitatea diametral opusă a ionilor în*** *organism este cunoscută în fiziologie ca „antagonismul ionilor".*

Ionii de calciu Ca^{2+} *au și un rol de protecție în organismul animal. S-a constatat că sîngele care nu conține ioni* Ca^{2+} *nu coagulează în aer. De menționat că raportul în care se găsesc sărurile minerale în sînge este apropiat de cel în care aceste săruri se găsesc în apa de mare, mediu în care a apărut viața.*

Exerciții și probleme recapitulative

1) Deduceți proprietățile metalelor alcalino-pămîntoase din următoarea schemă:



— Din ce tipuri de reacții chimice fac parte reacțiile metalelor alcalino-pămîntoase cu substanțele simple?

— Dar cu substanțele compuse?

— Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice, în formă generală, pentru M^{II}.

2) Care dintre reacțiile următoare sînt posibile?

$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4$ $\qquad$ $Cu + ZnSO_4 \longrightarrow Zn + CuSO_4$

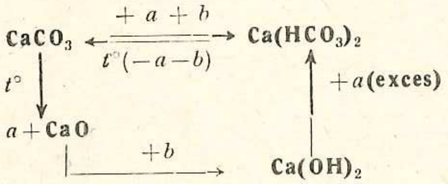
Motivați răspunsul.

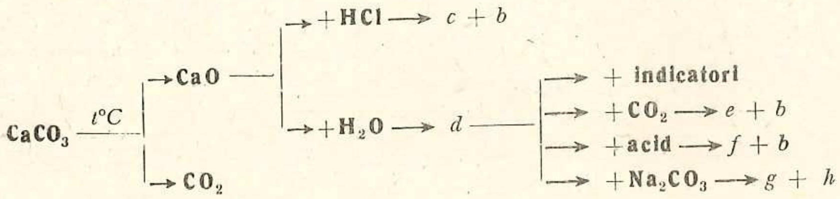
3) Bazîndu-vă pe seria de activitate a elementelor, imaginați o experiență în care magneziul substituie alte metale din sărurile lor.

4) **Ce cantitate de dioxid de carbon și var nestins se obțin prin calcinarea a 1 200 kg calcar cu 12% impurități? Exprimați rezultatele în kilograme și în moli.**

5)* Ce cantitate (în kg) de soluție de acid clorhidric 36,5% este necesară pentru a obține 2 220 g de clorură de calciu?

6) Se dau schemele:





Se cere:

— Interpretați procesele chimice reprezentate în scheme.

— Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice respective.

— Ce aplicații practice se bazează pe transformările cuprinse în cele două scheme?

— Care dintre reacțiile substanței *d* stau la baza utilizării tehnice a acesteia?

7) Completați coloana verticală și șirurile orizontale din fig. 8.15, după indicațiile următoare:

Vertical

1. Elementul cu $Z = 12$ și $A = 24$.

Orizontal

1. Element cu numărul de ordine mai mare cu o unitate decît potasiul.
2. Element din grupa a II-a principală, perioada a 5-a.
3. Primul element din grupa a II-a principală.
4. Metal a cărui clorură este folosită pentru recunoașterea acidului sulfuric.
5. Element radioactiv din grupa a II-a principală.

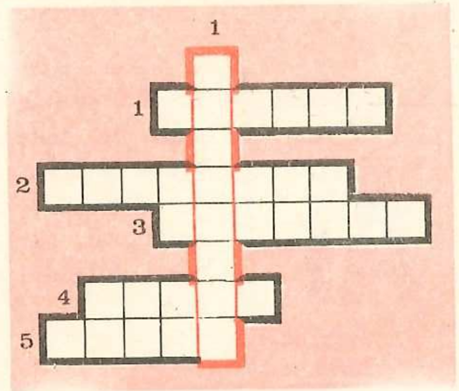
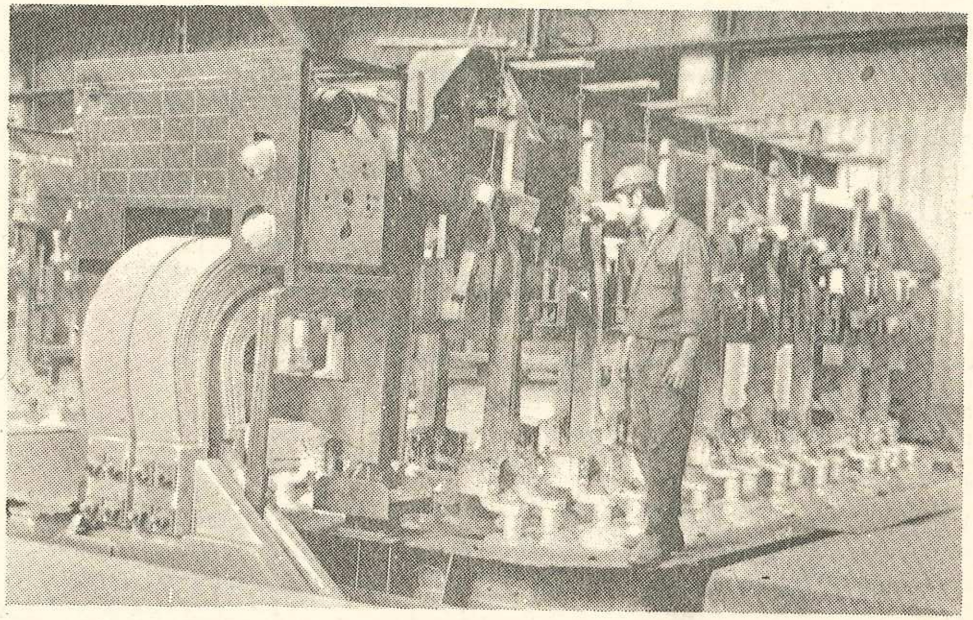


Fig. 8.15. Rebus chimic

* Pentru cercul de chimie.

9 Aluminiul



Hala de electroliză de la Întreprinderea de Prelucrare a Aluminiului din Slatina

9.1. Structura atomului de aluminiu

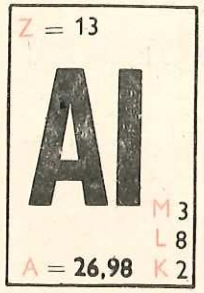


Fig. 9.1. Căsuța aluminiului din sistemul periodic

Așa cum rezultă din figurile 9.1 și 9.2, aluminiul se găsește în sistemul periodic în grupa a III-a, perioada a 3-a.

Avînd trei electroni pe ultimul strat, care pot fi pierduți ușor, aluminiul are caracter metalic.

> Ce indică grupa în care se găsește aluminiul? Dar perioada?

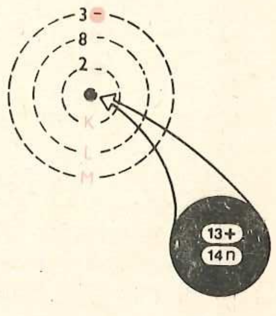


Fig. 9.2. Structura atomului de aluminiu

9.2. Starea naturală a aluminiului

Aluminiul se găsește numai sub formă de compuși. Este al treilea element din ordinea răspîndirii în natură (fig. 9.3).

Cei mai importanți compuși naturali ai aluminiului sînt:

— argilele (se găsesc în Cîmpia Dunării și Dobrogea);

— oxidul de aluminiu, care poate apărea hidratat sau nehidratat, incolor sau diferit colorat. Bauxita, constituită din oxid de aluminiu hidratat $Al_2O_3 \cdot H_2O$, impurificat cu alți oxizi se găsește **la noi în țară în Munții Bihorului și Pădurea Craiului;**

— criolita, o fluorură dublă de aluminiu și sodiu.

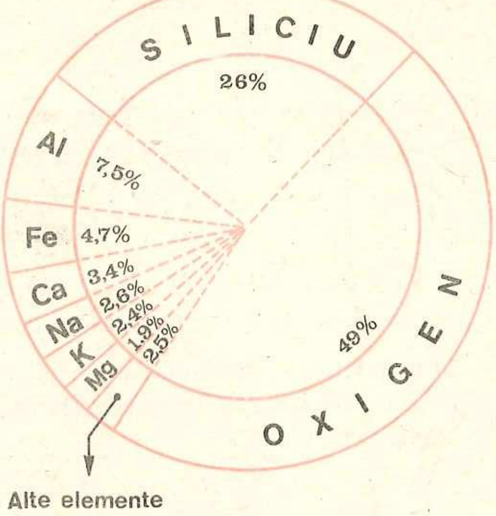


Fig. 9.3. Răspîndirea elementelor în natură

> Varietățile colorate ale oxidului de aluminiu sînt folosite ca pietre semiprețioase: corindon, safir, rubin.

9.3. Obținerea aluminiului

Prima dată trebuie obținută alumină Al_2O_3 pură din bauxită. Procesul tehnologic poate fi redat schematic ca mai jos:

Bauxită

↓ + NaOH (încălzire, apoi filtrare)

Oxizi insolubili | Aluminat de sodiu Na_3AlO_3 solubil

↓ diluare (filtrare)

Hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$ insolubil

↓ t°C (calcinare)

Al_2O_3 — Alumină

Reacțiile chimice care au loc în diferite etape sînt:

$$\underset{\text{Oxid de aluminiu din amestecul de oxizi}}{Al_2O_3} + \underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{6NaOH} = \underset{\text{Aluminat de sodiu solubil}}{2Na_3AlO_3} + \underset{\text{Apă}}{3H_2O}$$

$$Na_3AlO_3 + 3H_2O = \underset{\text{Hidroxid de aluminiu}}{Al(OH)_3\downarrow} + 3NaOH$$

$$2Al(OH)_3 \xrightarrow{t°C} \underset{\text{Alumină}}{Al_2O_3} + 3H_2O$$

Industrial, aluminiul se obține prin electroliza oxidului de aluminiu Al_2O_3 topit și criolit, care micșorează temperatura de topire a Al_2O_3 (de la 2000°C la 900°C).

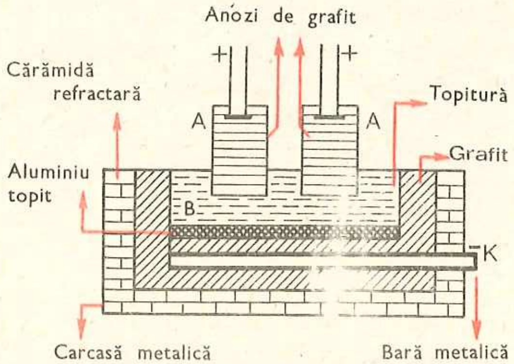


Fig. 9.4. Instalația pentru electroliza oxidului de aluminiu

Instalația de electroliză, redată schematic în figura 9.4, este alcătuită din:

— baia electrolitică *B*, o cuvă metalică căptușită cu material refractar și grafit;

— electrozi: drept catod *K* funcționează căptușeala de cărbune a băii electrolitice, în care se găsește o bară metalică, iar ca anozi *A* se folosește un set de blocuri de grafit (10—12 bucăți), suspendați de o bară.

Electrolitul este topitura de Al_2O_3 și criolit.

Mecanismul electrolizei este complex și încă insuficient de bine elucidat. La trecerea curentului electric de intensitate foarte mare (50 000 A), are loc electroliza oxidului de aluminiu după schema:

$Al_2O_3\downarrow$ topit
electroliză

catod	**anod**
↓	↓
Al topit	**$O_2\uparrow$ (gaz)**

Aluminiul topit se colectează la fundul băii electrolitice. Oxigenul degajat la anod, datorită temperaturii înalte din electrolizor, reacționează lent cu cărbunele (grafitul), consumînd electrodul.

Aluminiul topit (foarte pur) se evacuează periodic din baie și se trece în formele de răcire, obținîndu-se lingouri metalice.

Din timp în timp blocurile de grafit trebuie înlocuite, datorită consumării lor prin electroliză.

La noi în țară există instalații moderne pentru obținerea aluminei la Oradea și Tulcea, iar pentru obținerea aluminiului prin electroliză la Slatina.

Teme de control

1. Știind că aluminiul are caracter metalic, deduceți cu ce elemente se combină?

2. Reacționează aluminiul cu acizii? (Indicație: studiați seria de activitate.)

3. Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice pe care le prevedeți pentru aluminiu.

4. Cum este reactivitatea aluminiului față de cea a metalelor alcaline sau alcalino-pămîntoase? Motivați răspunsul pe baza structurii electronice.

9.4. Proprietățile fizice ale aluminiului

Proprietățile fizico-mecanice deosebite ale aluminiului fac ca acesta să fie unul din cele mai importante metale din industria unei țări. În tabelul 9.1 sînt trecute principalele proprietăți fizico-mecanice ale aluminiului și domeniile de utilizare, în funcție de acestea.

Tabelul 9.1

Nr. crt.	Proprietatea fizico-mecanică	Utilizarea
0	1	2
1.	Putere de reflexie ridicată, datorită culorii argintii.	Construcția reflectoarelor de lumină și a oglinzilor telescoapelor.
2.	Densitate mică: 2,7 g/cm³ (metal ușor).	Aluminiul și aliajele sale, denumite aliaje ușoare, din cauza densității mici, se folosesc la fabricarea pieselor metalice și în construcții de automobile, nave, aeronautică, astronautică.

3.	Solubilitate. Aluminiul topit se dizolvă în topitura altor metale; prin răcire se obțin soluții solide, care sînt aliajele ușoare.	Obținerea aliajelor de aluminiu: duraluminiu ($Al + 2,5 - 5,5\%$ Cu + $+ 0,2 - 1\%$ $Si + 0,2 - 2\%$ $Mg + 1,2\%$ Mn) magnaliu ($Al + 2 - 30\%$ Mg cu adaos de Sb, Cu, W, Cr, Ni în cantitate redusă) silumin ($Al + 13\%$ Si)
4.	Conductibilitatea termică și electrică ridicată.	Deși este un conductor ceva mai slab decît cuprul, densitatea lui mică îl face preferabil în practică. O bară de aluminiu de aceeași lungime ca una de cupru, deși mai groasă de două ori, este mai ușoară. Se folosește la confecționarea de aparate electrice, conductori electrici (cabluri electrice) pentru linii de înaltă tensiune, vase pentru uz casnic și industrial.
5.	Ductilitate: la $t = 400°C$ poate fi tras în fire.	Se obțin tuburi de aluminiu.
6.	Maleabilitate: la cald poate fi presat în foi.	Se obține tablă de aluminiu de diferite grosimi. Foițele foarte subțiri de aluminiu, datorită stabilității mari la aer, se utilizează pentru ambalarea produselor alimentare (v. și proprietățile chimice).
7.	Punct de topire scăzut ($P_t = 660°C$).	Se prelucrează ușor.

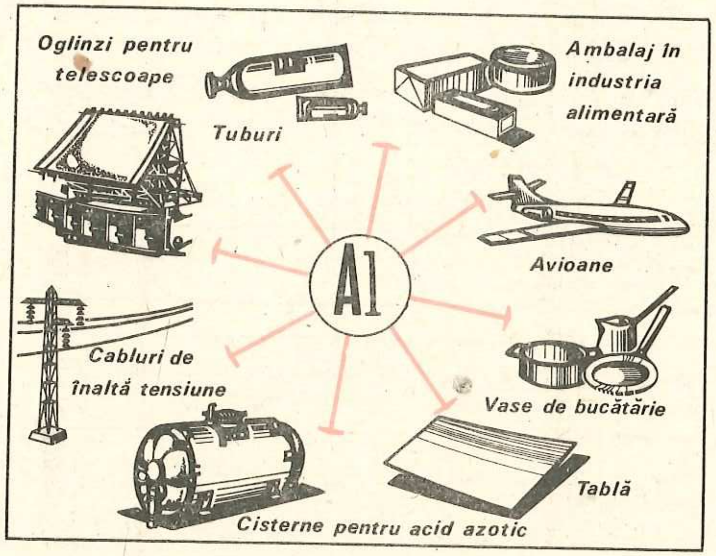


Fig. 9.5.
Utilizările aluminiului

In figura 9.5 sînt indicate principalele domenii în care se utilizează aluminiul și aliajele sale.

9.5. Proprietăți chimice ale aluminiului

Structura atomului de aluminiu (fig. 9.2) explică tendința acestuia de a ceda electroni și a forma, în reacții cu elementele cu caracter electronegativ, ionul Al^{3+} cu configurație stabilă de octet:

$$\dot{A}l: \longrightarrow Al^{3+} + 3e^-$$

Atom de aluminiu — Ion de aluminiu

Formarea ionului de aluminiu prin cedare de trei electroni indică acțiunea reducătoare a aluminiului metalic.

Deși aluminiul este elementul cu caracterul cel mai electropozitiv dintre metalele uzuale (v. seria de activitate a metalelor, p. 154), în aer se acoperă cu o peliculă foarte subțire aderentă de oxid de aluminiu Al_2O_3, care îl ferește de acțiunea oxigenului, fapt ce duce la o mare stabilitate a obiectelor din aluminiu.

Datorită acestei proprietăți, aluminiul se utilizează la confecționarea vaselor de bucătărie.

Aluminiul prezintă toate proprietățile chimice ale metalelor. Din lecțiile anterioare (despre clor, oxigen, metale) pot fi deduse următoarele proprietăți chimice ale acestui metal:

— **reacționează cu clorul, formînd clorura de aluminiu $AlCl_3$** (aluminiul pulbere aprins în aer continuă să ardă în atmosferă de clor, v. figurile 2.9 și 2.10):

$$2Al + 3Cl_2 = 2AlCl_3$$

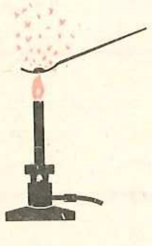


Fig. 9.6. Arderea aluminiului în oxigen

— **reacționează, la cald, cu oxigenul din aer (fig. 9.6), formînd oxidul de aluminiu Al_2O_3** care se prezintă sub forma unei pulberi albe:

$$4Al + 3O_2 = 2Al_2O_3$$

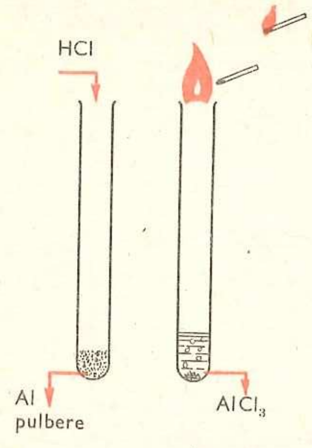


Fig.9.7. Acțiunea acizilor asupra aluminiului

— reacționează exploziv cu sulful, formînd sulfura de aluminiu Al_2S_3:

$$2Al + 3S = Al_2S_3$$

— reacționează cu acizii, cu excepția acidului azotic, formînd sarea de aluminiu a acidului respectiv, cu degajare de hidrogen (fig. 9.7);

$$2Al + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$$

> Pe această proprietate se bazează utilizarea vaselor din aluminiu pentru păstrarea și manipularea acidului azotic.

Activitate independentă a elevilor

Tema: Verificați practic arderea aluminiului pulbere în aer și reacția aluminiului cu acidul clorhidric, după indicațiile din figurile 9.6 și 9.7.

Confruntați rezultatele cu indicațiile din figurile respective.

Alte proprietăți chimice ale aluminiului, care nu au mai fost întîlnite pînă acum, vor fi deduse în cele ce urmează.

Demonstrații experimentale

1. Oxidarea aluminiului în aer, la rece

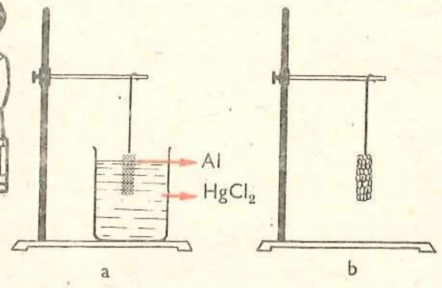


Fig. 9.8. Oxidarea aluminiului în aer, la rece

Se introduce o plăcuță de aluminiu într-un pahar Berzelius cu soluție de clorură de mercur $HgCl_2$ (fig. 9.8, a). După acoperirea aluminiului cu un strat lucios de mercur, se scoate placa de aluminiu și se fixează pe un stativ. Lăsată în aer, pe placa metalică impurificată, apare un praf de hidroxid de aluminiu $Al(OH)_3$ (fig. 9.8, b).

Prin impurificare cu mercur, pelicula protectoare de oxid de aluminiu de pe suprafața metalului a fost distrusă, fapt care a permis oxidarea aluminiului cu oxigenul și vaporii de apă din aer, chiar la rece, după reacția:

$$2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2\uparrow$$

2. Reacția aluminiului cu oxizii metalici. Aluminotermie

Se pune un amestec de aluminiu pulbere și oxid de fier (III) Fe_2O_3 într-un creuzet de șamotă, pe o bucată de azbest. Se introduce o panglică subțire de magneziu în centrul amestecului. Se aprinde panglica de magneziu (fig. 9.9). În momentul în care flacăra a ajuns la amestec, acesta reacționează energic.

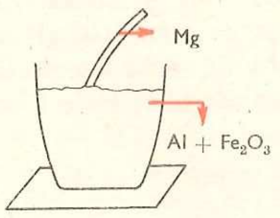


Fig. 9.9. Aluminotermie

Atenție! După aprinderea magneziului trebuie să vă îndepărtați de creuzet la 1 m distanță, deoarece pot sări particule incandescente.

Fiind un element cu caracter puternic electropozitiv, aluminiul substituie din oxizi elementele care-l urmează în seria activității.

Reacția care a avut loc este următoarea:

$$2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3$$

Reacția fiind puternic exotermă, fierul se obține în stare topită. Căldura degajată din reacție este așa de mare încît poate topi chiar fundul creuzetului și fierul se scurge pe placa de azbest. În această reacție, aluminiul joacă rol de reducător.

> Reacția stă la baza sudării șinelor prin turnare de fier topit, obținut într-un creuzet special, prin aluminotermie (fig. 9.10).

> Demonstrați caracterul reducător al aluminiului scriind ecuațiile parțiale, cu indicarea transferului de elect.

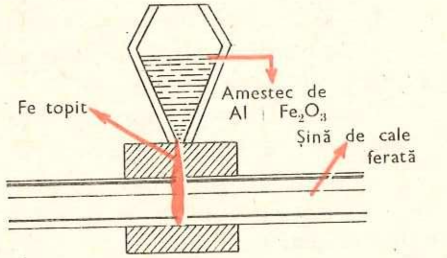


Fig. 9.10. Sudarea șinelor prin aluminotermie

3. *Reacția aluminiului cu bazele*

Puneți aluminiu pulbere într-o eprubetă. Așezați-o în stativ. Adăugați soluție de hidroxid de sodiu. Ce observați?

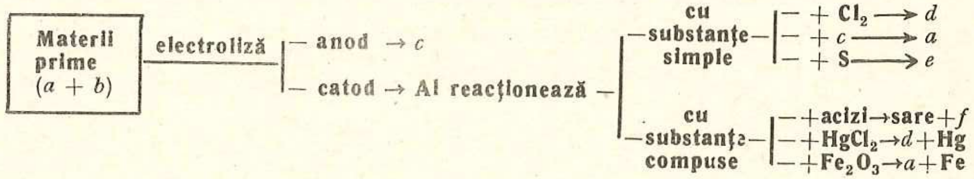
Atenție! Nu țineți eprubeta în mînă! Reacția este foarte exotermă și violentă. Gazul degajat antrenează și amestecul de reacție care, prelingîndu-se pe mîini, poate provoca arsuri grave, atît din cauza temperaturii ridicate, cît și din cauza prezenței hidroxidului de sodiu foarte caustic.

Apropiați un chibrit aprins de gura eprubetei. Ce observați? Ce gaz se degajă din reacție? Ecuația reacției care a avut loc este:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2\,NaAl(OH)_4 + 3H_2$$

Exerciții și probleme recapitulative

Obținerea industrială, principalele proprietăți chimice, precum și utilizările aluminiului pot fi deduse din schema de mai jos:



Se cere:

1) Care sînt materiile prime *a* și *b*?

2) În ce stare se obține aluminiul? De ce?

3) Care sînt substanțele chimice corespunzătoare literelor *d*, *e*, *f* din schemă? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice conținute în schemă!

4) Ce rol joacă aluminiul în reacția cu oxizii metalici?

5) Ce cantitate de fier se obține prin reducerea a 16 kg de oxid de fier Fe_2O_3? Cîte kg de aluminiu se consumă?

6) Ce cantitate de hidrogen se obține din 54 g aluminiu pulbere tratată cu: acid clorhidric și acid sulfuric? Ce cantitate de reactanți se consumă?

7) Concepeți și rezolvați două probleme analoage cu problemele 5 și 6.

8) Completați șirurile orizontale și coloana verticală din figura 9.11, după informațiile de mai jos:

Vertical

1. Procedeu chimic aplicat la sudura șinelor.

Orizontal

1. Denumirea oxidului utilizat la obținerea aluminiului prin electroliză.
2. Substanță din care sînt alcătuiți anozii băii electrolitice.
3. Aliajele metalelor cu mercurul.
4. Se adaugă la alumină în baia electrolitică, în scopul de a scădea temperatura de topire a electrolitului.

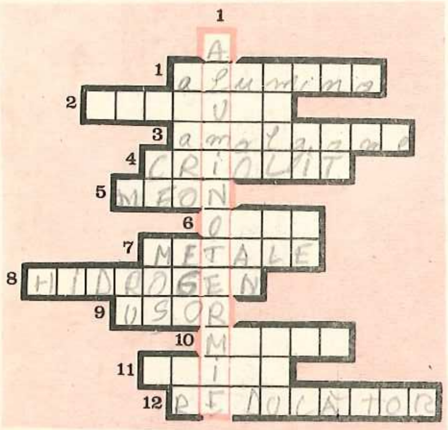
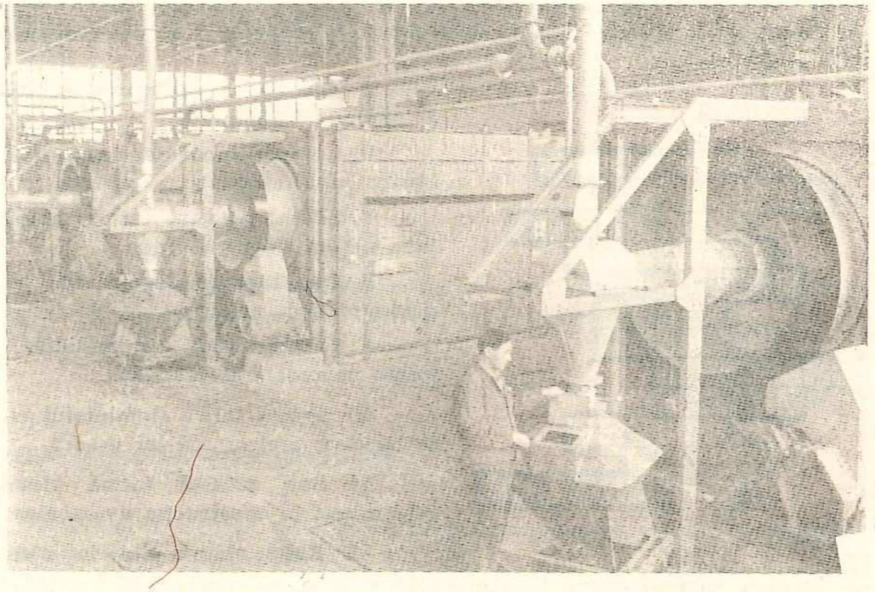


Fig. 9.11. Rebus chimic

5. Gaz rar cu structura electronică a ionului de aluminiu.
6. Compus binar format prin combinarea unui element cu oxigenul.
7. Sodiu, potasiu, calciu, aluminiu, fier, într-un singur cuvînt.
8. Gaz care se degajă din reacția aluminiului cu acizii.
9. Caracteristica aluminiului din punct de vedere al densității.
10. Proprietate a aluminiului pe care se bazează prelucrarea lui ușoară.
11. Sub această formă aluminiul este folosit în construcția avioanelor.
12. Rolul aluminiului în aluminotermie.

(10) Staniul și plumbul



Combinatul Chimico-metalurgic Baia-Mare. Linia de cuptoare din hala de fabricație a oxizilor de plumb

10.1. Caractere generale

Staniul Sn și plumbul Pb sînt elementele cu caracter metalic din grupa a IV-a. Au, pe ultimul strat, patru electroni de valență (fig. 10.1, 10.2,

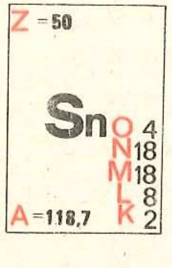


Fig. 10.1. Căsuța staniului în sistemul periodic

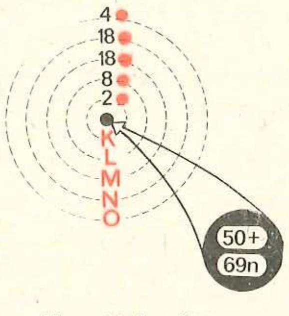


Fig. 10.2. Structura atomului de staniu

(Izotopul $^{119}_{50}Sn$)

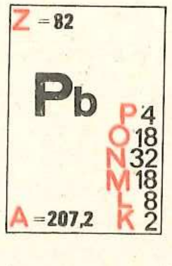


Fig. 10.3. Căsuța plumbului în sistemul periodic

(Izotopul $^{207}_{82}Pb$)

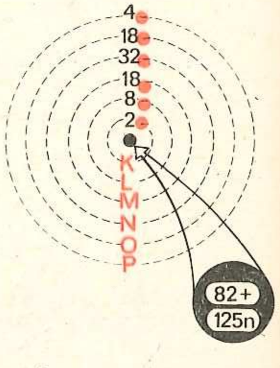


Fig. 10.4. Structura atomului de plumb

10.3 și 10.4), pe care îi cedează parțial sau total cu formarea ionilor pozitivi în treptele de valență II (M^{2+}) și IV (M^{4+}).

$$:\dot{M}\cdot \longrightarrow M^{2+} + 2e^-$$

$$:\dot{M}\cdot \longrightarrow M^{4+} + 4e^-$$

Electrovalența maximă este egală cu numărul grupei.

Caracterul electropozitiv crește în grupă: staniul este stabil în aer, în timp ce plumbul se acoperă cu un strat de oxid care, la temperatura obișnuită, îl apără de oxidare mai departe.

> Pe stabilitatea staniului în aer se bazează utilizarea staniului pentru acoperirea cutiilor de conserve.

În natură se găsesc sub formă de compuși: oxid de staniu SnO_2 (casiterită), sulfură de plumb PbS (galenă), carbonat de plumb $PbCO_3$ (ceruzită).

10.2. Proprietăți fizice

Unele caracteristici și constante ale staniului și plumbului sînt conținute în tabelul 10.1.

Tabelul 10.1

Metal \ Proprietăți		Culoare	Densitate g/cm³	*P.t.* °C	*P.f.* °C
Staniu	Sn	Alb-argintiu	7,3	232	2360
Plumb	Pb	Alb-albăstrui	11,3	327	1740

Duritatea scade de la staniu la plumb (ultimul poate fi zgîriat cu unghia). Ambele se pot lamina în foi subțiri.

Formează ușor aliaje atît între ele cît și cu alte elemente. Bronzurile, aliajele tipografice, aliajele de lipit, aliajele ușor fuzibile au o importanță deosebită în tehnică.

10.3. Proprietăți chimice

La temperatura obișnuită staniul este stabil sub formă de compuși ai Sn^{4+}, iar plumbul ca Pb^{2+}.

Demonstrație experimentală

1. Într-un pahar Enlenmeyer de 500 cm^3 se pun circa 150 ml soluție de acid clorhidric de aproximativ 28% (3 volume HCl 37% + 1 volum H_2O) și o spatulă de dioxid de plumb PbO_2. Se încălzește. Se observă degajare de clor;

$$PbO_2 + 4HCl = PbCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

> Calculați valența plumbului în PbO_2 și $PbCl_2$. Deduceți rolul PbO_2. Scrieți electronic procesul de reducere $Pb^{4+} \rightarrow Pb^{2+}$.

Atenție! Cînd clorul ajunge aproape de gura paharului, se transportă totul la nișă.

2. Se ia, într-o eprubetă, soluție de clorură de mercur $HgCl_2$. Se adaugă soluție de clorură de staniu (II) $SnCl_2$. După un timp, la rece, sau imediat, la cald, apare mercur lichid.

$$SnCl_2 + HgCl_2 = SnCl_4 + Hg.$$

$SnCl_2$	$HgCl_2$	$SnCl_4$	Hg
Clorură de staniu (II)	Clorură de mercur (II)	Clorură de staniu (IV)	Mercur metalic

> Scrieți electronic transformările:
> $Hg^{2+} \longrightarrow Hg^0$
> $Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+}$
> Ce rol joacă ionii Sn^{2+}?

Din experiențele de mai sus rezultă:

— Sărurile de staniu (II) sînt reducători energici.

— Sărurile de plumb (IV) sînt oxidanți foarte energici.

> Sărurile de Sn(II) sînt folosite ca reducători în chimia analitică. Proprietățile oxidante ale sărurilor de Pb (IV) stau la baza funcționării acumulatorilor cu plumb.

Alte proprietăți chimice ale staniului și plumbului sînt următoarele:

1. *Acțiunea oxigenului*

Staniul și plumbul ard în aer cu formare de oxizi.

2. *Acțiunea halogenilor*

Staniul și plumbul se combină cu halogenii cu formarea tetrahalogenurilor.

> Reacția stă la baza recuperării staniului din ambalaje.

$$M + 2X_2 = MX_4$$

Tetrahalogenura de plumb, instabilă, se descompune;

$$PbX_4 = PbX_2 + X_2\uparrow$$

3. *Acțiunea acizilor*

— Hidracizii HX și acidul sulfuric concentrat dizolvă staniul cu formarea sărurilor respective și degajare de hidrogen:

$$2HX + Sn = SnX_2 + H_2\uparrow$$
$$2H_2SO_4 + Sn = Sn(SO_4)_2 + 2H_2\uparrow$$

— Hidracizii HX, acidul sulfuric diluat și acidul azotic concentrat atacă plumbul numai la suprafață cu formarea sărurilor $PbCl_2$, $PbSO_4$ și $Pb(NO_3)_2$ insolubile care apără metalul de acțiunea ulterioară a acidului.

> Pe această proprietate, se bazează folosirea cisternelor de plumb pentru transportul acidului sulfuric diluat și acidului azotic concentrat.

> Scrieți ecuațiile reacțiilor:
> $Pb + HCl \longrightarrow$
> $Pb + H_2SO_4 \longrightarrow$

— Acidul sulfuric concentrat dizolvă plumbul transformîndu-l în sulfat acid de plumb $Pb(HSO_4)_2$ solubil.

— Acidul azotic diluat dizolvă plumbul complet deoarece azotatul de plumb $Pb(NO_3)_2$ format este solubil în acid azotic diluat.

— Acidul azotic concentrat atacă staniul transformîndu-l total într-un precipitat alb de oxid de staniu hidratat.

4. *Acțiunea bazelor*

Ca și aluminiul, staniul și plumbul sînt atacate de bazele tari (soluții concentrate de KOH, NaOH) cu degajare de hidrogen.

5. *Substituția plumbului din sărurile de plumb de către metalele mai reactive.*

Activitate independentă a elevilor

Sarcini de lucru. Puneți, într-un pahar Berzelius, 100 ml soluție acetat de plumb $Pb(CH_3COO)_2$ 1%. Introduceți cîteva sîrme de zinc sau o tablă de zinc tăiată sub forma unui arbore (fig. 10.5, a).

Lăsați cîteva minute. Ce observați? Confruntați cu figura 10.5, b.

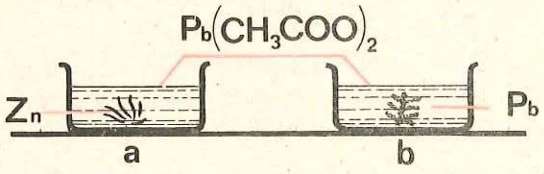


Fig. 10.5. Zincul substituie plumbul din săruri

Zincul găsindu-se în seria de activitate înaintea plumbului îl substituie din săruri:

$$Zn + Pb(CH_3COO)_2 = Pb\downarrow + Zn(CH_3COO)_2$$

Plumbul se depune sub formă de cristale pe suprafața zincului. Experiența este cunoscută sub numele de „pomul lui Saturn".

5. *Acțiunea apei*

Apa care conține dioxidul de carbon atacă plumbul numai la suprafață cu formarea unui strat de carbonat de plumb $PbCO_3$ insolubil care protejează metalul.

> Pe această proprietate se bazează folosirea plumbului la confecționarea conductelor pentru apă.

Rolul biologic al plumbului

Lectură

Stratul de carbonat de plumb $PbCO_3$ *insolubil, format prin acțiunea dioxidului de carbon conținut (dizolvat) în apă asupra plumbului, apără metalul de acțiunea ulterioară:*

$$Pb + CO_2 + H_2O = PbCO_3\downarrow + H_2\uparrow$$

În consecință, apele potabile cu un conținut normal (scăzut) de dioxid de carbon pot trece prin conducte de plumb fără a exista pericolul intoxicării cu plumb.

Apele bogate în dioxid de carbon dizolvă stratul de carbonat de plumb de la suprafața conductei prin formarea carbonatului acid de plumb $Pb(HCO_3)_2$ *solubil:*

$$\underset{\text{Carbonat de plumb}}{PbCO_3} + CO_2 + H_2O = \underset{\text{Carbonat acid de plumb}}{Pb(HCO_3)_2}$$

Astfel conductele de plumb se corodează, iar apa devine toxică, deoarece, în apă, carbonatul acid de plumb este prezent sub forma ionilor Pb^{2+} *(deosebit de toxici) și* $2HCO_3^-$.

Intoxicațiile cu plumb sînt foarte periculoase. Azi conductele de apă se confecționează din materiale plastice. Intoxicațiile cu plumb (saturnism) pot fi întîlnite și la muncitorii tipografi, care lucrează cu aliaje pe bază de plumb. Dar procedeele moderne de culegere și de tipărire elimină din ce în ce mai mult și din această ramură industrială pericolul intoxicării, literele nemaifiind turnate din aliaje pe bază de plumb.

Dintre compușii plumbului amintim carbonatul bazic de plumb $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, *cunoscut sub numele de alb de plumb și folosit ca vopsea.*

Albul de plumb cu timpul se înnegrește, transformîndu-se în sulfura de plumb PbS *neagră.*

Picturile cu alb de plumb depreciat se regenerează prin spălare cu apă oxigenată, care transformă sulfura de plumb PbS *neagră în sulfat de plumb* $PbSO_4$ *alb.*

Exerciții și probleme recapitulative

1) Se dă schema de mai jos, care cuprinde proprietățile chimice ale plumbului și staniului:

Metal + (Sn, Pb)
- → Substanțe simple —
  - → O_2
  - → Halogeni
- → Substanțe compuse —
  - → H_2O pură
  - → $H_2O + CO_2$ (puțin)
  - → $H_2O + CO_2$ (mult)
  - → HCl diluat și concentrat
  - → HNO_3 diluat și concentrat
  - → H_2SO_4 diluat și concentrat
  - → Săruri

Se cere:

a) Particularizați reacțiile pentru fiecare dintre cele două metale (Sn sau Pb).

b) Scrieți ecuațiile reacțiilor, indicînd transferul de electroni.

c) Explicați diferențele de comportare a staniului și a plumbului față de același reactiv.

2) Care dintre perechile de substanțe chimice de mai jos reacționează și de ce:

$Al + Pb(NO_3)_2$;	$Cu + Pb(NO_3)_2$
$Al + Sn(NO_3)_2$;	$Cu + Sn(NO_3)_2$
$Mg + Pb(NO_3)_2$;	$Hg + Pb(NO_3)_2$
$Mg + Sn(NO_3)_2$;	$Hg + Sn(NO_3)_2$

3) Indicați cît mai multe reacții din care să rezulte rolul reducător al celor două metale.

4) Avînd la dispoziție următorii reactivi: clorură de staniu (II), $SnCl_2$, clorură de staniu (IV), $SnCl_4$, clorură de plumb (II), $PbCl_2$, clorură de fier (II), $FeCl_2$, clorură de fier (III), $FeCl_3$, clorură de mangan (II), $MnCl_2$, clorură de mangan (IV), $MnCl_4$, indicați două reacții dintre acești reactivi, în care clorura de staniu (II) $SnCl_2$ acționează ca reducător.

5) Se dă reacția:

$$SnCl_2 + FeCl_3 \longrightarrow SnCl_4 + FeCl_2$$

Se cere:

a) Să se analizeze din punct de vedere al transferului de electroni și să se stabilească ecuația corectă a reacției date.

b) Ce rol joacă clorura de staniu (II)? Argumentați răspunsul.

c) Admițînd că reacția decurge total de la stînga la dreapta, calculați cîți moli de clorură de fier (III) $FeCl_3$ sînt reduși de 1,5 moli clorură de staniu (II) $SnCl_2$? Exprimați rezultatul și în grame: g $SnCl_2$/g $FeCl_3$.

6) De ce plumbul nu se dizolvă în acid clorhidric HCl și acid sulfuric H_2SO_4 (pînă la o concentrație de 80%), deși în seria de activitate se găsește în fața hidrogenului?

7) Un aliaj de plumb Pb cu staniu Sn se încălzește cu acid azotic HNO_3 concentrat. Ce compoziție are precipitatul? Se poate separa staniul de plumb prin această metodă?

8) O cantitate de 10 g aliaj de compoziție 98,2% Pb, 1,5% Mg și 0,3% Ca este tratată cu acid clorhidric 20%.

Se cere:

a) ecuațiile reacțiilor chimice ce au loc;

b) cantitatea în grame de soluție de acid clorhidric 20% necesară reacției;

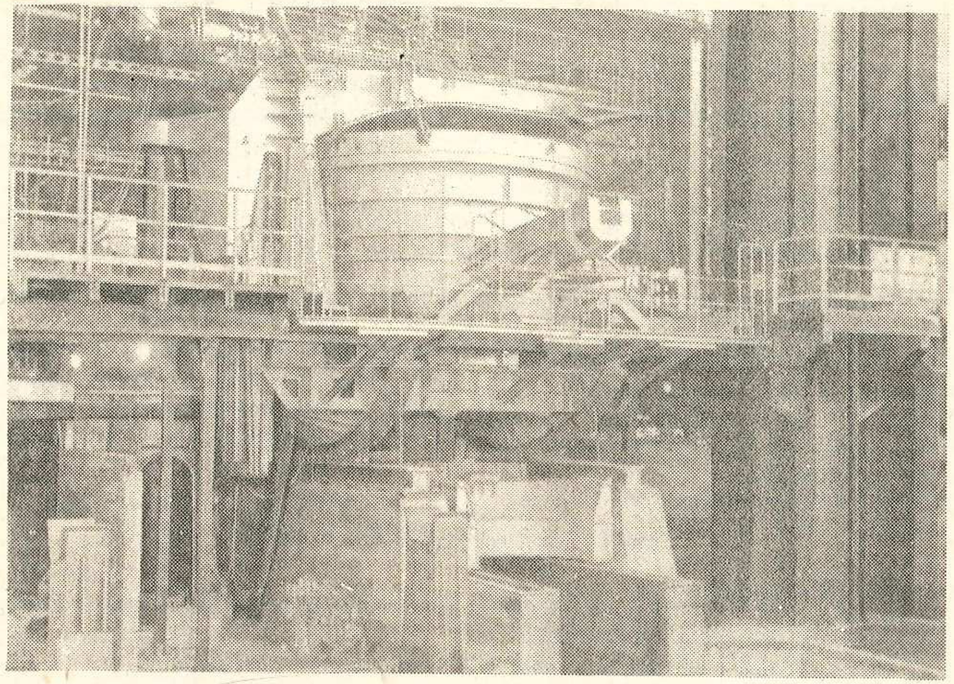
c) cantitatea de hidrogen degajată;

d) intrevedeți o utilizare practică a acestei reacții?

9)* Încercați acțiunea acizilor (HCl, H_2SO_4 și HNO_3) diluați și concentrați asupra staniului și plumbului.

* Problemă pentru cercul de chimie.

11 Metale tranziţionale



Cuptor electric de la Uzina de Oţeluri Aliate din Tîrgovişte

11.1. Caractere generale

11.1.1. Configuraţia electronică a metalelor tranziţionale şi locul lor în sistemul periodic

Activitate independentă a elevilor

Studiaţi repartiţia electronilor pe straturi a elementelor din perioada a patra a sistemului periodic (tabelul 11.1).

Tabelul 11.1

Denumirea elementului	Simbolul chimic	Nr. atomic Z	Repartiţia electronilor pe straturile: K	L	M	N	Grupa
Potasiu	K	19	2	8	8	1	I *a*
Calciu	Ca	20	2	8	8	2	II *a*

Denumirea elementului	Simbolul chimic	Nr. atomic Z	Repartiţia electronilor pe straturile: K	L	M	N	Grupa
Scandiu	Sc	21	2	8	9	2	III *b*
Titan	Ti	22	2	8	10	2	IV *b*
Vanadiu	V	23	2	8	11	2	V *b*
Crom	Cr	24	2	8	13	1	VI *b*
Mangan	Mn	25	2	8	13	2	VII *b*
Fier	Fe	26	2	8	14	2	VIII *b*
Cobalt	Co	27	2	8	15	2	VIII *b*
Nichel	Ni	28	2	8	16	2	VIII *b*
Cupru	Cu	29	2	8	18	1	I *b*
Zinc	Zn	30	2	8	18	2	II *b*
Galiu	Ga	31	2	8	18	3	III *a*
Germaniu	Ge	32	2	8	18	4	IV *a*
Arsen	As	33	2	8	18	5	V *a*
Seleniu	Se	34	2	8	18	6	VI *a*
Brom	Br	35	2	8	18	7	VII *a*
Kripton	Kr	36	2	8	18	8	VIII *a* gaz rar

Răspundeţi la următoarele întrebări:

a) Unde este plasat electronul distinctiv (electronul care se adaugă de la un element la altul) pentru fiecare categorie de elemente, separate prin linii orizontale?

b) Unde se găsesc electronii de valenţă pentru fiecare categorie de elemente, ştiind că:

— scandiul este trivalent,
— electrovalenţa maximă a titanului este patru,
— valenţa maximă a vanadiului faţă de oxigen este cinci,
— valenţa maximă a cromului faţă de oxigen este şase,
— valenţa maximă a manganului faţă de oxigen este şapte.

Studiind atent repartiţia electronilor la elementele perioadei a 4-a observăm la elementele de prima categorie (K şi Ca), precum şi la elementele din ultima categorie (Ga → Kr):

— electronul distinctiv se găseşte pe ultimul strat (*N*);
— electronul de valenţă se găseşte, de asemenea, pe ultimul strat.

Acestea sînt elemente din grupe principale sau grupe *a* ale sistemului periodic.

La elementele din mijloc (Sc → Zn), în număr de 10,

— electronul distinctiv se plasează pe penultimul strat (*M*);
— la formarea legăturilor participă electronii din stratul exterior (*N*) şi un număr de electroni de pe stratul anterior (*M*). Electronii de valenţă provin deci din ultimul şi din penultimul strat.

Elementele care primesc electronul distinctiv pe penultimul strat, plasîndu-se între două categorii de elemente din grupe principale *(a)* poartă numele convențional de elemente tranziționale. Ele fac parte din grupele secundare *(b)* ale sistemului periodic.

Analizînd în același mod configurația electronică a elementelor din perioadele 5, 6 și 7 se poate observa că și aici se află elemente cu electronul distinctiv pe penultimul strat: Y → Cd în perioada a 5-a; La → Hg în perioada a 6-a și Ac, Ku, Hn în perioada a 7-a. Toate aceste elemente (tipărite pe fond albastru în sistemul periodic)* sînt elemente tranziționale.

11.1.2. Proprietăți fizice generale

Toate elementele la care electronul distinctiv se plasează pe penultimul strat au proprietățile fizice caracteristice metalelor:

— sînt solide,
— au luciu metalic,
— prezintă opacitate,
— sînt buni conducători de electricitate și căldură,
— formează ușor aliaje între ele sau cu alte metale,
— au rezistență la rupere,
— au maleabilitate mare (pot fi ușor trase în foi, pot fi deci laminate),
— prezintă ductilitate mare (pot fi trase ușor în fire),
— au temperaturi de topire și fierbere ridicate.

> Imaginați și realizați cîte o experiență, prin care să dovediți conductibilitatea electrică și termică ridicată a cuprului sau a nichelului. (Indicație: se vor folosi sîrme.)

În fiecare perioadă, temperaturile de topire și de fierbere a metalelor tranziționale cresc (cu unele mici excepții) pînă la grupa VI *b*, pentru ca apoi să descrească (tabelul 11.2).

Tabelul 11.2

Temperaturile de topire în °C ale metalelor tranziționale

IV *b*	V *b*	VI *b*	VII *b*	VIII *b*	VIII *b*	VIII *b*	I *b*
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
1725	1700	1920	1260	1535	1480	1455	1083
Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
1860	2410	2620	2140	2450	1970	1560	960
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
2200	2850	3370	3170	2700	2450	1770	1062

* Despre elementele tipărite pe fond galben: lantanidele și actinidele veți învăța în clasele de liceu.

11.1.3. Proprietăți chimice generale

Neputîndu-și realiza o configurație electronică stabilă prin captare de electroni (ar fi necesar un număr prea mare de electroni), toate elementele tranziționale au caracter metalic.

Majoritatea metalelor tranziționale au un caracter electropozitiv accentuat, încît sînt ușor atacate chiar și de acizi diluați:

$$Fe + 2HCl dil. = FeCl_2 + H_2; \quad Fe + H_2SO_4 dil. = FeSO_4 + H_2$$

Metalele tranziționale, care se găsesc în seria de activitate după hidrogen, nu reacționează cu hidracizii, numai cu acizii oxigenați, fără degajare de hidrogen:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Cu foarte puține excepții (grupa II *b*) metalele tranziționale au valență variabilă. Deoarece energiile celor două nivele sînt apropiate, la formarea legăturilor pot contribui, alături de cei doi electroni de pe ultimul strat, și un număr de electroni de pe penultimul strat.

Valența maximă a metalelor tranziționale manifestată (față de fluor și oxigen) este egală cu numărul grupei, excepție făcînd metalele din grupa I *b* (Cu, Ag, Au) și majoritatea metalelor din grupa VIII *b*.

Metalele tranziționale formează atît legături ionice (în compușii în care prezintă valențe inferioare) cît și covalențe (în compușii în care prezintă valențe superioare).

Teme de control

1. Știind că manganul Mn, metal tranzițional din grupa VII *b* formează halogenuri stabile de forma MnX_2 (X = halogen) și oxizi: MnO, MnO_2, Mn_2O_7, se cere:

a) să se calculeze valența manganului în fiecare din compușii menționați;

b) ce tip de legături formează manganul în MnX_2 și MnO;

c) ce tip de legături realizează manganul în MnO_2 și Mn_2O_7?

2. Știind că dioxidului de mangan MnO_2 îi corespunde acidul manganos H_2MnO_3, iar heptoxidului de mangan Mn_2O_7 acidul permanganic $HMnO_4$, se cere:

a) În ce tip de oxizi se încadrează MnO_2 și Mn_2O_7?

b) Scrieți reacțiile chimice de obținere a celor doi oxizi, prin eliminarea apei din acizii respectivi.

3. Aveți un amestec de strujitură foarte fină de cupru și fier. Cum puteți separa cele două metale, folosind un acid mineral? Explicați. Scrieți ecuația reacției chimice.

11.2. Fierul

11.2.1. Structura atomului de fier

Fig. 11.1. Căsuța fierului din sistemul periodic

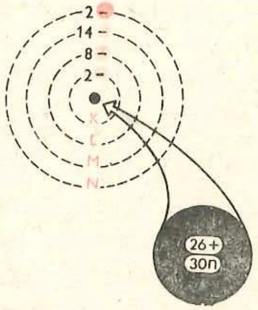


Fig. 11.2. Structura atomului de fier (Izotopul $^{56}_{26}Fe$)

Fierul, așa cum se știe de la paragraful 1.2 pag. 11 face parte dintr-o grupă secundară și este al șaselea element din prima serie de elemente tranziționale care primesc electronul distinctiv pe penultimul strat. Deci, așa cum indică figurile 11.1 și 11.2, fierul are penultimul strat electronic incomplet ($14e^-$ în loc de $18e^-$).

Se găsește în perioada a 4-a, grupa a VIII-a *b*.

11.2.2. Starea naturală a fierului

După aluminiu, fierul este cel mai răspîndit metal în natură (4,7%), ocupînd locul al patrulea (fig. 9.3) dintre toate elementele. Liber se găsește în meteoriți și extrem de puțin printre roci. În scoarța terestră fierul se găsește sub formă de compuși, în diferite minereuri. Cei mai importanți compuși ai fierului în minereuri sînt:

Fe_2O_3	Oxidul de fier roșu (hematit),
$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	Oxidul de fier hidratat (limonit),
Fe_3O_4	Magnetita,
FeS_2	Disulfura de fier (pirita),
$FeCO_3$	Carbonatul de fier (siderit).

Minereurile de fier sînt folosite ca materie primă în industria siderurgică.

În țara noastră se găsesc zăcăminte de minereuri de fier la: Teliuc, Ghelar, Vadu-Dobrei, Ocna-de-Fier, Lueta, Palazu-Mare.

11.2.3. Proprietățile fizice ale fierului

> Stabiliți densitatea, duritatea și temperatura de topire a fierului din diagramele 6.2, 6.3 și 6.6, paginile 142 și 144.

În stare pură fierul este un metal alb-cenușiu, prezintă luciu metalic, are densitate mare (este un metal greu), are duritate mică, este maleabil și ductil. Se topește la o temperatură ridicată. Este un bun conducător de căldură și electricitate.

11.2.4. Proprietățile chimice ale fierului

Din structura electronică a atomului de fier se poate deduce electrovalența +2 a acestui metal:

$$\underset{\text{Atom de fier}}{Fe} \longrightarrow \underset{\text{Ion de fier (II)}}{Fe^{2+}} + 2e^-$$

Avînd penultimul strat incomplet ocupat, deci instabil, fierul (metal tranzițional) poate ceda un electron și din acest strat, deci în total trei electroni, formînd ionul Fe^{3+}:

> Scrieți formulele clorurilor și sulfaților de Fe(II) și Fe(III).

$$\underset{\text{Atom de fier}}{Fe} \longrightarrow \underset{\text{Ion de fier (III)}}{Fe^{3+}} + 3e^-$$

Fierul are deci valență variabilă, caracteristică a metalelor din grupele secundare, metale tranziționale.

Datorită caracterului electropozitiv pronunțat, fierul este foarte reacționabil.

În aer umed, bogat în dioxid de carbon CO_2, fierul este atacat de oxigen în prezența apei, formînd rugina, de formula: FeO(OH), un amestec de oxid anhidru și hidratat (fig. 11.3). Rugina, fiind poroasă, ruginirea merge pînă la distrugerea completă a metalului.

> Cum se apără obiectele din fier de rugină?

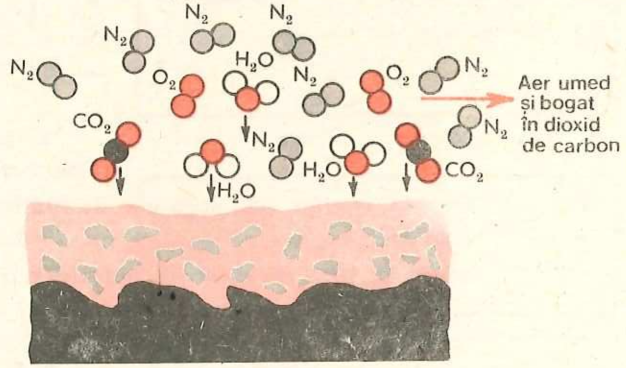


Fig. 11.3. Ruginirea fierului

Pentru protejarea fierului împotriva ruginii se acoperă cu un strat subțire de staniu, zinc sau crom, obținîndu-se:

— fierul alb (fier acoperit cu staniu),

— fierul galvanizat (fier acoperit cu zinc),

— fierul cromat (fier acoperit cu crom).

Activitate independentă a elevilor

Tema 1: Arderea fierului în aer

Sarcini de lucru. Presărați pilitură de fier în flacără (fig. 11.4,a). Ce observați? Confruntați rezultatele obținute cu figura 11.4, b.

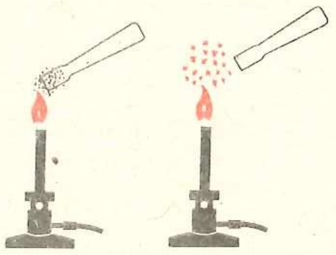


Fig. 11.4. Arderea piliturii de fier în aer

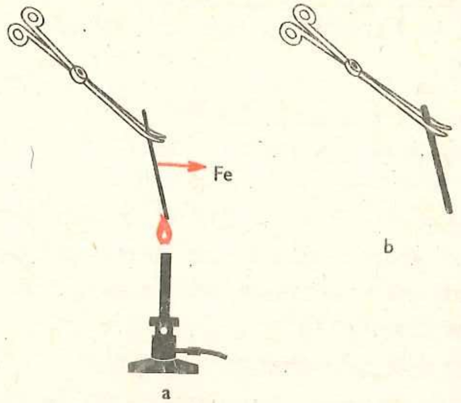


Fig. 11.5. Oxidarea sîrmei de fier

Încălziţi pînă la roşu o sîrmă de fier (fig. 11.5, a). Ce observaţi după răcire? Confruntaţi produsul rezultat cu informaţiile cuprinse în figura 11.5, b.

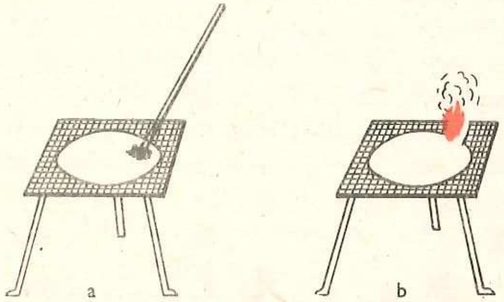


Fig. 11.6. Combinarea fierului cu sulful

Tema 2: Reacţia fierului cu sulful

Sarcini de lucru. Puneţi pe o sită amestec de fier şi sulf, în raport de 7 : 4. Atingeţi amestecul cu o baghetă încălzită (fig. 11.6, a). Ce observaţi? Comparaţi fenomenul observat cu cel din figura 11.6, b.

Explicarea fenomenelor.

Tema 1. **La cald, fierul fin divizat se oxidează energic (cu degajare de lumină şi scîntei strălucitoare), formînd oxid de fier.**

Fierul compact, prin încălzire în aer, se acoperă cu un strat negru de oxid. Ecuaţia reacţiilor în ambele cazuri este:

$$6Fe + 4O_2 = 2Fe_3O_4$$

Tema 2. **Fierul reacţionează cu sulful, puternic exoterm, formînd sulfura de fier (II) FeS:**

$$Fe + S = FeS$$

Demonstraţie experimentală

În patru eprubete conţinînd pilitură de fier se adaugă, în ordine, acid clorhidric HCl diluat, acid sulfuric H_2SO_4 concentrat, acid azotic HNO_3 diluat şi acid azotic HNO_3 concentrat (fig. 11.7, a).

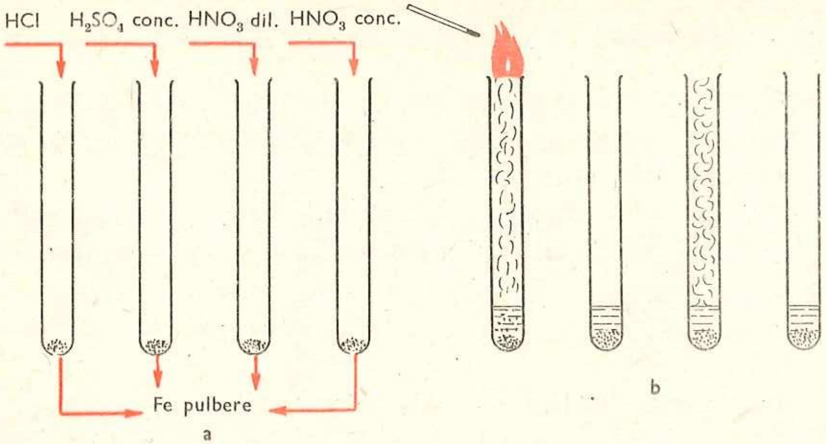


Fig. 11.7. Acţiunea acizilor asupra fierului

Atenţie! În momentul în care gazul brun (dioxid de azot) ajunge la 2/3 din eprubetă, aceasta se plasează sub nişă şi se întrerupe reacţia, prin adăugare de apă.

Se observă următoarele (fig. 11.7, b):

Acidul clorhidric atacă fierul, iar gazul degajat, dacă este aprins, arde:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

Acidul sulfuric concentrat nu atacă fierul la rece.

Dacă folosim acid sulfuric diluat, reacţia are loc:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

> Pe această proprietate se bazează transportarea acidului sulfuric concentrat în cisterne de fier.

De asemenea, acidul azotic diluat atacă fierul, iar acidul azotic concentrat nu dă această reacţie.

> Pe această proprietate se bazează utilizarea vaselor de fier la păstrarea şi manevrarea acidului azotic.

Acidul azotic concentrat nu atacă fierul nici dacă, după un timp, se diluează cu apă. Fenomenul poartă numele de *pasivare* a fierului şi se datorează faptului că stratul de oxid depus la suprafaţa fierului (în prima reacţie) îl protejează.

Din cunoştinţele căpătate anterior se pot deduce şi alte proprietăţi chimice ale fierului:

$$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$$
$$Fe + CuSO_4 = Cu + FeSO_4$$

Proprietăţile chimice ale fierului sînt rezumate în schema din problema 2, pag. 227.

Teme de control

1. Analizați, din punct de vedere al transferului de electroni, toate ecuațiile reacțiilor chimice ale fierului. Cum acționează fierul: ca oxidant sau ca reducător? Motivați răspunsul.

2. Enumerați cîteva exemple, care să dovedească reactivitatea foarte mare a fierului. Pentru reacția fierului cu sulful scrieți ecuația termochimică.

11.2.5. Metalurgia fierului

Datorită faptului că fierul este casant, are punct de topire ridicat și reactivitate chimică mare, în stare pură nu prezintă interes pentru industrie. În schimb aliajele sale cu carbonul (fonta și oțelul) au o deosebită importanță economică. În consecință, în industrie nu se obține fier pur, ci fontă și oțel.

Conținutul de carbon determină proprietățile fierului.

Fonta este aliajul fierului cu cel mai ridicat conținut în carbon (2—5%C), pe lîngă care mai conține și alte elemente în cantitate mică (S, P, Si, Mn).

După cantitatea de carbon și după forma sub care-l conțin, există fonte albe și fonte cenușii.

Fonta este dură dar casantă, astfel încît nu poate fi prelucrată prin forjare sau presare, ci numai prin turnare și tăiere. Aliajul fierului cu un conținut de carbon mai mic de 0,2% este moale și se poate prelucra prin forjare, de unde denumirea acestui aliaj de fier forjabil.

> Din fontă se confecționează calorifere, radiatoare, sobe, diferite piese de mașini etc. Se mai folosește la obținerea oțelurilor.

> Fierul forjabil este folosit la confecționarea sîrmei, cuielor, tablei etc.

Oțelul este un aliaj al fierului cu un conținut mai mic în carbon (0,2—1,7%C) și cantități mici de elemente însoțitoare (Si, P, Mn, S). Oțelul este dur și, în același timp, elastic, maleabil, putînd fi prelucrat ușor.

> Oțelurile sînt folosite pentru confecționarea obiectelor inoxidabile, a aparatelor de precizie etc.

Oțelul cu un conținut relativ mare în carbon (aproximativ 1,4%) este foarte dur. Prin introducerea unor cantități mici de metale (Ni, Cr, Mn, V, Mo, W etc.), se obțin oțelurile speciale, care au o mare rezistență la

acțiunea agenților chimici și care își păstrează duritatea pînă la incandescență.

Duritatea oțelului poate fi mărită prin călire, operație care constă în răcirea bruscă a oțelului (oțelul incandescent este scufundat în apă sau ulei rece).

Principalele etape în metalurgia fierului sînt:

a — obținerea fontei prin reducerea oxizilor de fier;

b — obținerea oțelului din fontă topită, prin eliminarea parțială a carbonului și a altor impurități.

11.2.5.1. Obținerea fontei

Materiile prime din industria siderurgică sînt: minereu de fier (oxizi de fier), cocs metalurgic, fondant și aer.

Minereul de fier cuprinde impurități care formează *sterilul* sau *ganga*. Ganga poate fi acidă (în acest caz componentul său principal este dioxidul de siliciu SiO_2) sau bazică (în care componentul principal este calcarul $CaCO_3$ sau dolomitul $CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

Cocsul metalurgic este necesar atît ca reducător și regenerator al agentului reducător (CO), cît și drept combustibil.

Fondantul este un amestec de substanțe chimice care, acționînd cu impuritățile, le transformă în compuși cu punct de topire scăzut, care formează *zgura*. Cînd ganga este acidă (component principal: SiO_2) se folosește fondant bazic ($CaCO_3$ sau $CaCO_3 \cdot MgCO_3$).

> Scrieți reacțiile pentru cazul cînd ganga conține $MgCO_3$.

La temperatura din instalație au loc reacțiile:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$
$$CaO + SiO_2 = CaSiO_3$$

Cînd ganga este bazică (CaO sau MgO), fondantul va fi acid (SiO_2 conținut în nisip). Deci, în ambele cazuri, zgura este un silicat.

Aerul este necesar atît pentru arderea combustibilului, cît și pentru obținerea reducătorului (CO), prin reacția:

$$CO_2 + C = 2CO$$

Instalația industrială pentru prelucrarea minereurilor de fier în scopul obținerii fontei, poartă numele de *furnal* sau *cuptor înalt;* are înălțimea de 20—35 m și o capacitate de 500—2 000 m³.

Construcția unui furnal este dată schematic în figura 11.8.

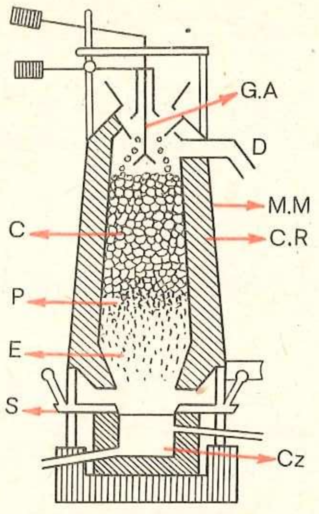


Fig. 11.8. Construcția unui furnal

Furnalul este construit dintr-o manta metalică *MM* căptușită cu cărămidă refractară *CR* (material cu punct de topire ridicat).

Două trunchiuri de con (*cuva* C la partea superioară și *etalajul* E la partea inferioară), unite printr-o porțiune cilindrică, *pîntecele* P, alcătuiesc corpul furnalului. La partea inferioară furnalul se termină printr-o porțiune cilindrică, numită *creuzet* Cz unde se colectează fonta topită, iar deasupra ei, zgura.

La partea superioară, cuva are o gură de alimentare G.A., pe unde se introduc șarje de minereu, amestecat cu fondant, alternînd cu cocs. În aceeași regiune a furnalului se găsesc deschideri D, prin care se evacuează gazele de ardere (gazele de furnal).

Pregătirea furnalului. La intrarea în funcțiune a unui furnal se umple aproximativ o treime cu combustibil (cocs sau lemne). Se lasă să ardă complet pentru a se asigura o temperatură ridicată, necesară proceselor din furnal. Se umple apoi cuptorul, prin gura de alimentare, cu straturi succesive de minereu amestecat cu fondant și de cocs.

Astfel pregătit, furnalul funcționează continuu între 6—12 ani. Oprirea unui furnal se face numai pentru reparații capitale.

La partea inferioară, deasupra creuzetului, se găsesc gurile de vînt sau suflantele S prin care se introduce în furnal aer, încălzit în instalații speciale cunoscute sub numele de *recuperatoare de căldură* sau *caupere*.

Schema unui recuperator de căldură este dată în figura 11.9. Rolul cauperului constă în utilizarea gazelor calde, care ies din furnal, pentru încălzirea aerului care urmează a fi introdus în furnal. La partea inferioară a cauperului se introduc gazele calde din furnal (amestec de N_2, CO, CO_2) și aer necesar arderii complete a oxidului de carbon, conform reacției $2CO + O_2 = 2CO_2$. Gazele arse traversează cauperul în sensul indicat de săgeata plină, îndreptîndu-se spre coș, prin gura de evacuare. După încălzirea recuperatorului se oprește introducerea gazelor de furnal și, în sens invers, se introduce aer rece. Străbătînd cauperul în sensul arătat de săgețile punctate, aerul se încălzește pînă la 800°C și pătrunde apoi în furnal.

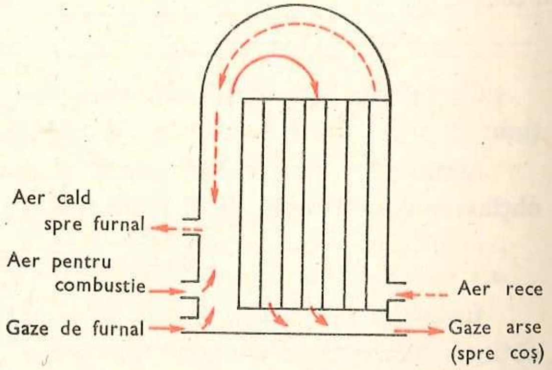


Fig. 11.9. Schema unui recuperator de căldură

Funcționarea furnalului. În urma arderii cocsului, în furnal se creează două curente opuse:

— Componentele gazoase (CO, CO_2 și aerul cald) străbat furnalul de jos în sus, formînd *curentul ascendent*.

— Încărcătura solidă străbate cuptorul de sus în jos, formînd *curentul descendent*.

Procesele fizico-chimice care se petrec în furnal sînt foarte complexe. Acestea pot fi urmărite pe figura 11.10 și tabelul 11.3 de pe pagina 223.

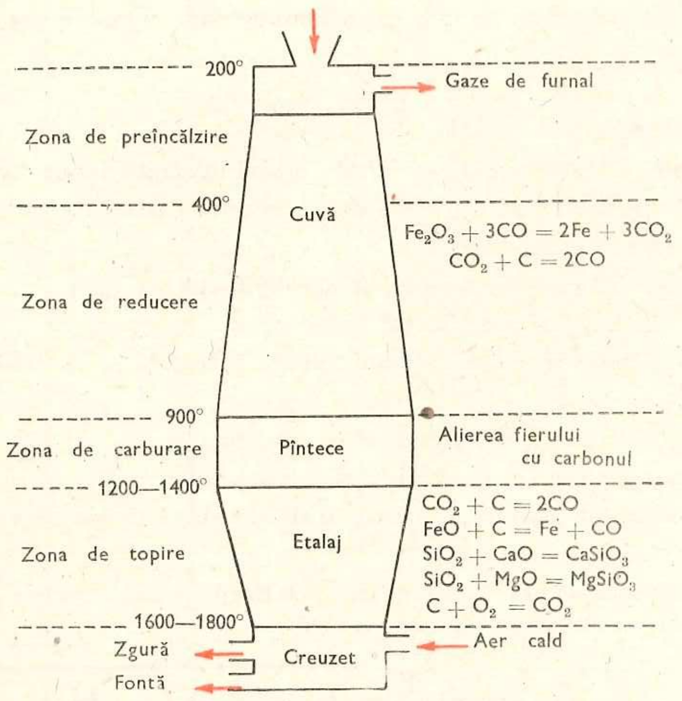


Fig. 11.10. Procesele fizico-chimice din furnal

La baza furnalului aerul cald, venind din recuperatorul de căldură și introdus prin suflante, aprinde cocsul din straturile inferioare, asigurînd astfel temperatura ridicată din furnal. Datorită reacției:

Ce rol joacă cocsul în această zonă?

$C + O_2 = CO_2$ în această zonă se ating temperaturi pînă la 1800°C.

Pe măsură ce curentul de dioxid de carbon CO_2 se ridică în furnal, întîlnește straturi de cărbune incandescent cu care reacționează, formînd oxidul de carbon (agentul reducător):

$$CO_2 + C = 2CO$$

În mișcarea sa ascendentă, curentul cald de gaze încălzește diferit porțiunile furnalului. După temperatura care se stabilește în diferite zone din furnal, au loc anumite procese fizice și chimice. În partea superioară a cuvei, în *zona de preîncălzire*, temperatura este cea mai scăzută (200—400°C). Aici are loc eliminarea apei și a altor componente volatile din minereuri.

În partea inferioară a cuvei la 400—900°C, în zona de reducere, oxidul de fier Fe_2O_3 din minereu este redus la fier metalic, de către oxidul de carbon CO.

Reacția de reducere are loc în mai multe faze. Ecuația reacției globale este:

$$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$$

Dioxidul de carbon CO_2, rezultat, întîlnind straturile de cocs incandescent, va fi transformat în monoxid de carbon CO, astfel încît agentul reducător se regenerează în mod continuu.

În pîntece, unde temperatura atinge 900—1400°C (zona de carburare), fierul se aliază cu carbonul, formînd fonta.

În etalaj (zona de topire), temperatura ridicîndu-se la 1 400—1 800°C, au loc trei procese:

— topirea fontei și colectarea ei în creuzet;

— formarea zgurei și colectarea ei tot în creuzet;

— reducerea cu cărbune a oxidului de fier FeO rămas neredus în zona de reducere.

Fonta colectată în creuzet cuprinde, pe lîngă fier, un procent de 2,5—5% carbon și alte impurități (Si, Mn, S, P).

Zgura, colectată tot în creuzet, avînd o densitate mai mică decît fonta topită, se adună la suprafața acesteia și se elimină prin canalul de evacuare.

> Zgura este folosită în construcții (ciment metalurgic).

Toate procesele fizico-chimice care au loc în diferite zone ale furnalului, produsele obținute și principalele utilizări ale acestora sînt rezumate în tabelul 11.3.

Tabelul 11.3

Zona	Temperatura în °C	Procesele fizice și chimice	Ecuația reacției chimice	Produsul principal	Produsul secundar	Utilizările produselor rezultate
Preîncălzire	200—400	— Eliminarea apei și a compușilor volatili (N_2, H_2, CH_4)			Gaze de furnal	— Combustibil — Încălzirea cauperului
Reducere	400—900	— Reducerea oxidului de fier (III) Fe_2O_3 — Regenerarea agentului reducător	$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$ $CO_2 + C = 2CO$	Fe CO		
Carburare	900—1400	— Alierea fierului cu carbonul		Fontă		— Turnătorie (piese industriale, radiatoare, băi, postamente pentru mașini) — Obținerea oțelului
Topire	1400—1800	— Topirea fontei — Formarea zgurii (silicați de calciu și magneziu) — Reducerea oxidului de fier (II) FeO cu carbonul	$CaCO_3 = CaO + CO_2$ $MgCO_3 = MgO + CO_2$ $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$ $MgO + SiO_2 = MgSiO_3$ $FeO + C = Fe + CO$	Fontă	Zgură	— Construcții (ciment) — Pavaj

11.2.5.2. Obținerea oțelului

Următoarea etapă în industria siderurgică o constituie obținerea oțelului din fontă, prin reducerea procentului de carbon de la 2,5—5% pînă la 1,5—0,04%, operație numită *decarburarea fontei*. Procesul tehnologic prin care se realizează industrial decarburarea fontei poartă numele de *afinare* sau *convertire*, de unde și denumirea instalației de *convertizor*. În principiu, decarburarea constă în oxidarea carbonului și a celorlalte impurități (S, P, Mn, Si) din fonta topită cu unul din următorii oxidanți:

— aer (oxigenul din aer);
— oxigen;
— oxizi de fier din minereuri sau fier vechi.

În industrie se folosesc mai multe metode. Ne vom opri, în cele ce urmează, la procedeele utilizate în combinatele siderurgice de la noi din țară.

Convertizorul cu oxigen este utilizat la Combinatul Siderurgic Galați. Decarburarea se petrece într-un vas în formă de pară, mobil în jurul unei axe care permite încărcarea cu fontă și scurgerea oțelului prin răsturnare.

Materii prime: fontă topită (75—80%), fier vechi (15—20%), var CaO.

Etapele procesului tehnologic:

— se umple convertizorul cu fier vechi și fontă lichidă,
— se adaugă aproximativ 50% din cantitatea de var,
— se suflă oxigen prin tubul izolat termic, care intră în convertizor pe la partea superioară a acestuia,
— se adaugă restul de var,
— se oprește injectarea de oxigen, cînd flacăra se stinge (s-a consumat carbonul),
— se evacuează oțelul topit în oala de turnare.

În convertizorul cu oxigen, agentul oxidant este oxidul de fier (II) FeO rezultat prin oxidarea fierului. Au loc următoarele procese chimice:

Căror tipuri de reacții chimice aparțin?

$$2Fe + O_2 = 2FeO$$
$$2FeO + Si = 2Fe + SiO_2$$
$$FeO + Mn = Fe + MnO$$
$$FeO + C = Fe + CO$$

Impuritățile se elimină sub formă de zgură ($MnO + SiO_2 = MnSiO_3$) și substanțe gazoase ($CO + CO_2$).

Pentru obținerea oțelurilor speciale, în oala de turnare se adaugă metale care au rolul de a îmbunătăți proprietățile oțelului.

Decarburarea fontei prin acest procedeu prezintă următoarele avantaje:

— rapiditate (operațiile durează 10—15');
— permite un înalt grad de automatizare a operațiilor;
— permite recuperarea fierului din fierul vechi;
— este utilizat și pentru prelucrarea fontelor ce conțin fosfor. Produsul rezultat în urma reacției chimice secundare între fosfor și oxizii metalici din căptușeala convertizorului se folosește ca îngrășămînt (făina lui Thomas).

Procedeul Siemens-Martin este folosit la noi în țară la Reșița și Hunedoara. Oxidarea impurităților se realizează tot cu oxidul de fier (II) FeO (format fie prin oxidarea superficială a topiturii, fie din minereu de fier sau fier vechi). Procesul este mai lent (4—8 ore).

În figura 11.11 se prezintă schematic un cuptor Siemens-Martin. Este alcătuit dintr-un cuptor cu vatră, încălzit cu gaz de furnal, introdus împreună cu aerul (ambele încălzite în prealabil în recuperatoare de căldură). Căptușeala cuptorului poate fi bazică sau acidă, după natura fontei ce urmează a fi prelucrată.

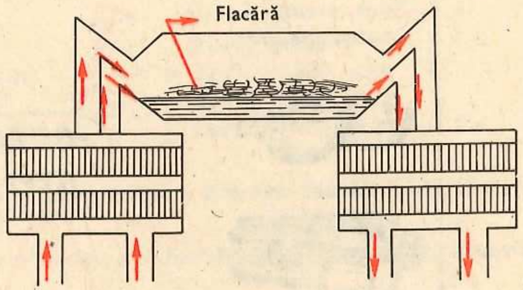


Fig. 11.11. Cuptorul Siemens-Martin

Procedeul prezintă următoarele avantaje:

— permite un control mai riguros și intervenția pe parcursul procesului;
— se obțin oțeluri de calitatea dorită;
— permite obținerea oțelului dintr-un amestec de fontă și minereuri de fier sau fontă și fier vechi, în proporție de 50%.

Procedeul este dezavantajos prin faptul că necesită combustibil atît pentru încălzirea cuptorului propriu-zis, cît și a aerului și a gazului introdus.

Procedeul electric. Oxidarea se realizează tot cu ajutorul oxidului de fier (din minereu sau fier vechi), dar temperatura necesară este obținută cu ajutorul energiei electrice. Schema unui cuptor electric pentru afinarea fontei este dată în figura 11.12. Procedeul prezintă următoarele avantaje:

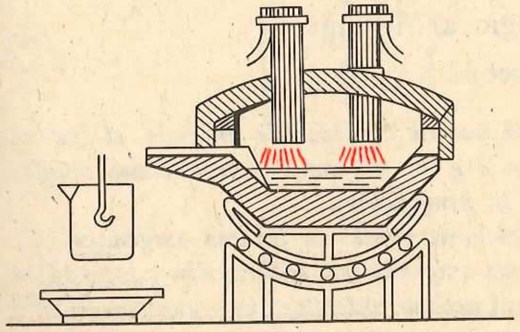


Fig. 11.12. Cuptor (convertizor) electric

— se evită impurificarea oțelului cu impuritățile din gazele introduse în cuptor, obținîndu-se astfel oțeluri foarte pure;

— se pot obține oțeluri speciale, prin prelucrarea directă a feroaliajelor (aliaje de fier cu pînă la 80% elemente metalice).

Dezavantajul acestui procedeu este că, folosind o energie scumpă, oțelul obținut are un preț de cost ridicat.

La noi în țară găsim oțelării electrice la Uzina de Oțeluri Aliate din Tîrgoviște și la Călărași, cele mai tinere centre siderurgice.

Importanța fierului pentru economia unei țări poate fi dedusă din figura 11.13 în care sînt indicate cîteva domenii unde se utilizează fonta și oțelul.

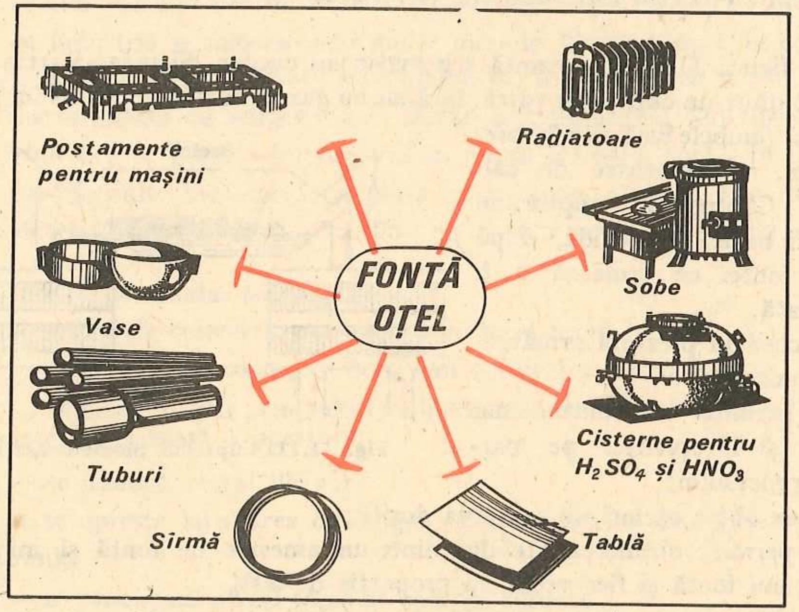


Fig. 11.13. Utilizările fierului

Rolul biologic al fierului

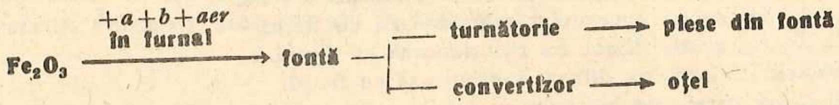
Lectură

Fierul are o importanță deosebită pentru organismele animale, el intrînd în compoziția hemoglobinei. Din circa 3 g Fe, *cît conține organismul omului adult, o cantitate de 75% este legată în hemoglobină.*

Rolul principal al fierului hemoglobinic constă în fixarea oxigenului din aer și transportarea lui la țesuturi, unde oxigenul este eliberat din compusul cu hemoglobina. Se asigură astfel oxigenul necesar arderilor din organism. Ficatul și splina conțin cea mai mare cantitate de fier din organism.

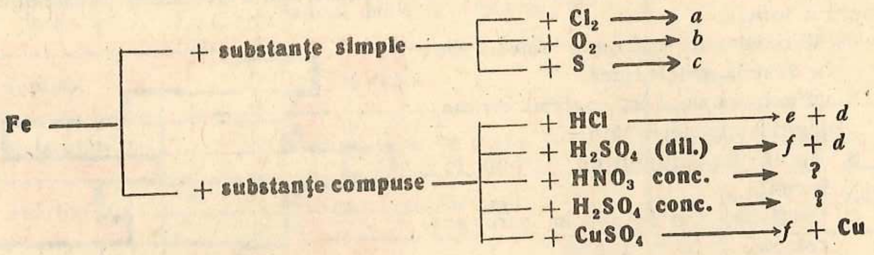
Exerciții și probleme recapitulative

1) Se dă schema de mai jos:



și se cere:
– să interpretați schema;
– să explicați procesele care au loc la obținerea fontei și oțelului.

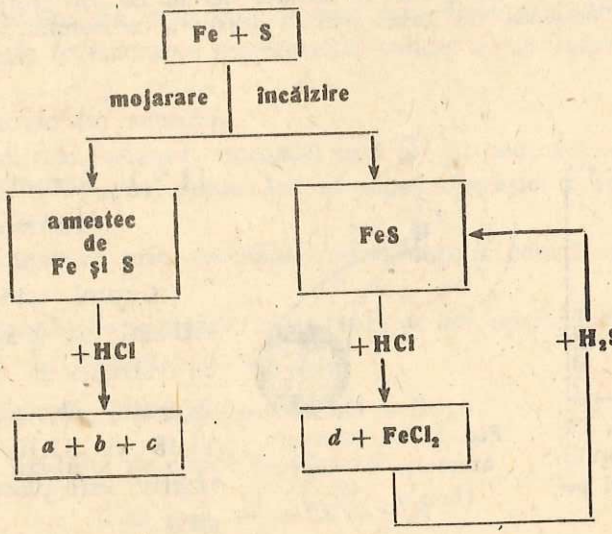
2) Deduceți din schema recapitulativă de mai jos proprietățile chimice ale fierului și răspundeți la întrebările:



– Care sînt substanțele chimice corespunzătoare literelor din schemă? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice din schemă!

– Ce este pasivarea fierului? Ce utilizări ale fierului se explică prin această proprietate?

3) Imaginați aparatura și descrieți experiențele corespunzătoare indicațiilor din schema de mai jos:



— Cum se identifică gazul *b*? Dar gazul *d*?
— Unde ați mai întîlnit reacția $FeS + HCl$? Dar reacția $FeCl_2 + H_2S$?

4) Care dintre afirmațiile de mai jos sînt corecte?
— Acidul sulfuric diluat nu reacționează cu fierul.
— Acidul sulfuric concentrat nu reacționează cu fierul.
— Acidul azotic concentrat reacționează cu fierul.
— Acidul azotic diluat nu reacționează cu fierul.
— Acidul clorhidric diluat reacționează cu fierul.

5) Ce cantitate de hidrogen se obține prin acțiunea a 200 g soluție de acid clorhidric de concentrație 36,5% asupra fierului?

6) Cît Fe_3O_4 se obține prin arderea a 5,6 g fier?

7) Cîte grame de cupru se depun în urma reacției fierului cu 10 g soluție de sulfat de cupru cu concentrația 20%?

8) Completați șirurile orizontale din figura 11.14 cu informațiile de mai jos, astfel încît pe verticală să obțineți denumirea industrială a procesului tehnologic de obținere a fontei.

1. Varietate de cărbune folosit în industria siderurgică.
2. Minereuri de fier, materii prime pentru obținerea fontei.
3. Rolul monoxidului de carbon în furnal.
4. Porțiunea din furnal în care se colectează fonta topită.
5. Cuptor înalt pentru obținerea fontei.
6. Fiind mai ușoară decît fonta, se adună pe suprafața acesteia.
7. Proces chimic care are loc la menținerea fierului în aer umed.
8. Elementul din sistemul periodic cu $Z = 1$.
9. Fenomen care are loc la tratarea fierului cu acid azotic concentrat.
10. Porțiunea din furnal plasată deasupra creuzetului.

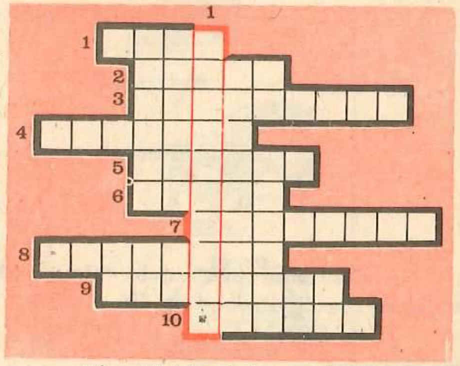


Fig. 11.14. Rebus chimic

11.3. Cuprul

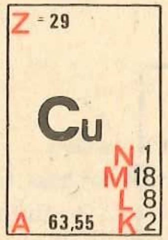


Fig. 11.15. Căsuța cuprului în sistemul periodic

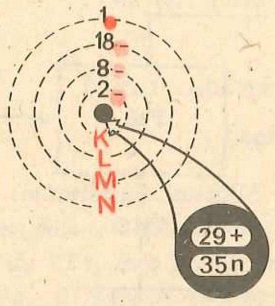


Fig. 11.16. Structura atomului de cupru (Izotopul $^{64}_{29}Cu$)

11.3.1. Structura atomului de cupru

Cuprul este un metal tranzițional din grupa secundară I *b* cu structura atomică și configurația electronică din figurile 11.15 și 11.16. Electronul distinctiv este plasat pe penultimul strat.

11.3.2. Starea naturală a cuprului

Cuprul este destul de răspîndit în natură, cel mai frecvent sub formă de sulfuri și mai puțin sub formă de compuși oxigenați. Cele mai importante minereuri de cupru sînt trecute în tabelul 11.4.

Tabelul 11.4

Denumirea minereului	Compusul de cupru din minereu	Formula chimică
Calcozina	Sulfură de cupru	Cu_2S
Calcopirita (pirita cupriferă)	Sulfură dublă de cupru și fier	$CuFeS_2$
Cupritul	Oxid de cupru	Cu_2O
Malachitul	Carbonat bazic de cupru	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Azuritul	Carbonat bazic de cupru	$2\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$

La noi în țară se găsesc zăcăminte de cupru la Baia de Aramă, Altîntepe etc.

11.3.3. Obținerea cuprului

Extragerea cuprului din minereuri se face prin două procedee:
1. pirometalurgic (prelucrarea minereurilor solide, în cuptoare, la temperaturi înalte),
2. hidrometalurgic (în soluție).

Minereurile (cel mai frecvent, sulfurile) care au un conținut mai scăzut în cupru, înainte de a fi supuse prelucrării, se supun operației de îmbogățire, cînd se obțin concentrate.

1. Obținerea cuprului prin *procedeul pirometalurgic* constă din cîteva etape:

a) Arderea sulfurilor în cuptoare, în prezență de aer, operație care poartă numele de prăjire. Se formează oxizi:

$$Cu_2S + 2O_2 \longrightarrow 2CuO + SO_2$$

b) Reducerea oxidului de cupru cu cărbune:

$$CuO + C \longrightarrow Cu + CO\uparrow$$

c) Purificarea electrolitică a cuprului.

La prelucrarea minereurilor de cupru pe această cale se obțin mari cantități de dioxid de sulf SO_2 ca produs secundar. Pentru valorificarea acestuia și rentabilizarea procedeului, pe lîngă uzinele de extragere a cuprului funcționează și fabrici de acid sulfuric, care folosesc dioxidul de sulf.

> Scrieți ecuația reacției de reducere a ionului de cupru Cu^{2+} în cupru metalic Cu, cu ajutorul fierului metalic Fe.

2. *Procedeul hidrometalurgic* constă în obținerea de soluții ale sărurilor de cupru, din care cuprul este scos fie pe cale electrolitică, fie prin substituție cu fier metalic.

Demonstrație experimentală

Într-un pahar Berzelius de 250 ml cu aproximativ 200 ml soluție de sulfat de cupru $CuSO_4$, se introduc doi electrozi: un bastonaș de grafit și o plăcuță de cupru. Se leagă la o sursă de curent: cuprul la polul negativ (catodul) și grafitul la cel pozitiv (anodul) (fig. 11.17, a). După scurt timp se observă acoperirea plăcuței de cupru cu o peliculă roșie lucitoare de cupru (fig. 11.17, b), iar în spațiul anodic se degajă bule de gaz (oxigen).

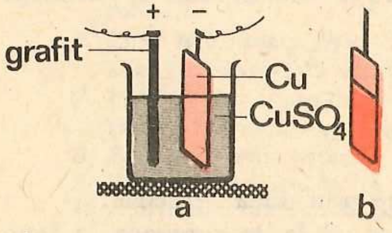


Fig. 11.17. Electroliza soluției de sulfat de cupru

Explicația fenomenelor

— Sulfatul de cupru $CuSO_4$ fiind o sare, un compus ionic, în soluția sa se găsesc ionii Cu^{2+} și SO_4^{2-}. La trecerea curentului electric ionii de cupru Cu^{2+} se îndreaptă spre catod unde se neutralizează (se reduc):

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

Catodul, furnizor de electroni, joacă rol de reducător.

— Electroliza însă are loc în soluție apoasă, iar apa este și ea parțial ionizată:

$$2\,H_2O \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,OH^-$$

Ionii de oxidril OH^- se deplasează spre polul pozitiv (anod), unde se oxidează, cedînd electroni:

$$2\,OH^- \longrightarrow H_2O + 1/2\,O_2 + 2\,e^-$$

Anodul a jucat rol de oxidant.

În soluție au rămas ionii SO_4^{2-} și $2H^+$.

11.3.4. Proprietățile fizice ale cuprului. Întrebuințările cuprului

Cuprul este un metal de culoare roșie. Principalele constante fizice ale cuprului sînt trecute în tabelul 11.5.

Tabelul 11.5

Proprietate	Densitate g/cm³	Duritate (diamant = = 10)	Conductivitate electrică (Hg = 1)	Conductivitate calorică (Hg = 1)	*P.t.* °C	*P.f.* °C
Valoare	8,96	3	57	46	1083	2310

Maleabilitatea cuprului este foarte mare: se poate lamina în foițe foarte subțiri care au o colorație albastru deschis-verzuie. Conductivitatea electrică a cuprului scade în prezența unor impurități metalice, cu atît mai mult, cu cît metalul impuritate este mai departe de cupru în seria de activitate chimică.

Cuprul formează ușor aliaje: alame, bronzuri, aliaj pentru monezi (50% Cu și 50% Ag), constantan (60% Cu și 40% Ni) folosit în industria electrotehnică etc.

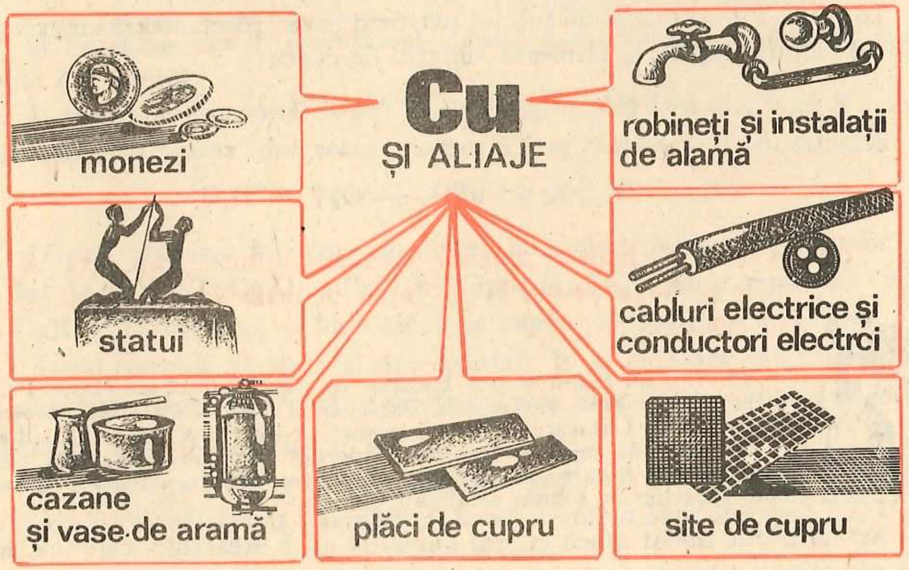


Fig. 11.18. Principalele întrebuințări ale cuprului și ale aliajelor sale

În figura 11.18 sînt indicate principalele întrebuințări ale cuprului și ale aliajelor sale.

11.3.5. Proprietățile chimice ale cuprului

> Explicați reactivitatea chimică a cuprului folosind seria de activitate chimică.

Cuprul este un element cu reactivitate chimică redusă. În aer uscat, la temperatura obișnuită, este stabil, dar în aer umed, se acoperă cu un strat de carbonat bazic de cupru foarte toxic. Din acest motiv, vasele de bucătărie, confecționate din cupru, se acoperă cu un strat de staniu, operație care poartă numele de cositorire.

Demonstrații experimentale

1. În patru eprubete, conținînd bucățele (sîrmă sau sită) de cupru, se adaugă, în ordine: soluție de acid clorhidric diluat și concentrat, acid sulfuric diluat și concentrat.

Se observă că, la rece, acizii clorhidric și sulfuric (nici diluați, nici concentrați) nu atacă cuprul. La cald acidul sulfuric concentrat atacă cuprul cu degajare de dioxid de sulf SO_2.

În prima etapă a reacției se formează oxid de cupru CuO și dioxid de sulf:

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2\uparrow + H_2O$$

În etapa a doua oxidul de cupru CuO, oxid bazic, reacționează cu excesul de acid sulfuric H_2SO_4 și formează sulfatul de cupru:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Reacția totală, rezultată prin însumarea celor două reacții parțiale, este:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Atenție! Înainte ca eprubeta cu acid sulfuric concentrat să se umple cu dioxid de sulf SO_2 se întrerupe încălzirea și se trece eprubeta sub nișă.

2. Într-un balon se pun bucățele de cupru (sîrmă sau plasă). Printr-o pîlnie se toarnă acid azotic. Dacă acidul azotic este mai concentrat, se observă atacarea cuprului la rece, cu formarea unei soluții albastre de azotat de cupru și degajarea vaporilor bruni de hipoazotidă, care umplu balonul și care sînt dirijați, printr-un tub de culegere, într-un pahar Berzelius cu soluție alcalină (NaOH).

Acidul azotic diluat atacă cuprul numai la cald. Reacțiile, care au loc atît cu acidul azotic concentrat, cît și cu cel diluat sînt:

$$3Cu + 2HNO_3 = 3CuO + 2NO\uparrow + H_2O$$
$$3CuO + 6HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$$
$$\overline{3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O}$$

Monoxidul de azot NO este oxidat la dioxid de azot (hipoazotidă) NO_2 de către oxigenul din aerul conținut în balon:

$$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$

Din experiențele făcute și din cunoștințele de pînă acum din studiul metalelor se pot deduce principalele proprietăți chimice ale cuprului.

Cuprul are o reactivitate chimică scăzută. El se află după hidrogen în seria de activitate chimică a metalelor.

1) Se combină:
— la rece, cu halogenii și formează halogenuri,
— la cald, cu oxigenul, sulful și formează oxizi și sulfuri.

2) Nu substituie hidrogenul din apă sau acizi.

3) Nu este atacat de hidracizi și de acidul sulfuric diluat, la rece.

4) Oxiacizii cu acțiune oxidantă, și anume: acidul azotic și acidul sulfuric concentrat atacă cuprul cu degajarea oxizilor respectivi: NO_2 sau SO_2.

5) Ionii de cupru Cu^{2+} tind să treacă în stare atomară, prin captare de doi electroni. Ionul de cupru este scos din săruri de metalele cu caracter electropozitiv mai pronunțat; ionul de Cu^{2+} are deci caracter oxidant.

> Particularizați această proprietate a Cu^{2+} prin cîteva exemple.

6) Fiind un metal tranzițional, cuprul poate forma compuși în două trepte de valență.

a) Pierzînd electronul de pe ultimul strat, cuprul formează ionii de cupru (I) Cu^+:

$$Cu \longrightarrow Cu^+ + 1e^-$$

Dintre compușii în care cuprul prezintă electrovalența +1 amintim: oxidul de cupru (I) Cu_2O, sulfura de cupru (I) Cu_2S, halogenurile de cupru (I) CuX (X = halogen) și hidroxidul de cupru (I) CuOH (ipotetic).

Acești compuși ai cuprului sînt instabili. Ei se oxidează chiar în contact cu aerul atmosferic (mai ales în soluție) și trec în compușii corespunzători ai cuprului cu electrovalența + 2.

b) Cuprul poate pierde, pe lîngă electronul din stratul exterior *N*, încă un electron din stratul *M* (penultimul strat), formînd ionii de cupru (II) Cu^{2+}:

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

Compușii cuprului în care prezintă electrovalența +2 sînt stabili. Dintre aceștia amintim: halogenurile de cupru (II) CuX_2 (X = halogen), oxidul de

cupru (II) CuO, sulfura de cupru (II) CuS, hidroxidul de cupru (II) $Cu(OH)_2$, sulfatul de cupru (II) $CuSO_4$, azotatul de cupru (II) $Cu(NO_3)_2$, carbonații bazici de cupru (II) $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ și $2\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

11.3.6. Unele proprietăți chimice ale sărurilor de cupru (II)

Activitate independentă a elevilor

1. Într-o eprubetă cu soluție de sulfat de cupru (II) $CuSO_4$, adăugați soluție de hidroxid de sodiu, NaOH. Ce observați?

Sărurile solubile de cupru (II), în soluțiile cărora se găsesc ioni de cupru (II) Cu^{2+}, reacționează cu bazele: se formează hidroxidul de cupru (II) $Cu(OH)_2$ insolubil, sub forma unui precipitat albastru, iar soluția devine incoloră, deoarece sulfatul de sodiu format este incolor în soluție.

$$CuSO_4 + 2\,NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

2. Într-o eprubetă cu soluție de sulfat de cupru (II) $CuSO_4$ adăugați cîte puțin, hidroxid de amoniu (soluție de amoniac în apă). Ce constatați?

Hidroxidul de amoniu NH_4OH reacționează cu sulfatul de cupru (II) cu formarea hidroxidului de cupru (II) $Cu(OH)_2$ insolubil:

$$NH_3 + H_2O = NH_4OH$$

$$CuSO_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2SO_4 + Cu(OH)_2\downarrow$$

Hidroxidul de cupru $Cu(OH)_2$ se dizolvă în exces de amoniac; soluția este colorată în albastru marin.

Soluția amoniacală de $CuSO_4$, denumită „licoare Schweitzer", este un bun solvent pentru celuloză; este folosită în industria textilă.

3. Într-o eprubetă cu sulfat de cupru (II) $CuSO_4$, adăugați apă de hidrogen sulfurat. (Apa de hidrogen sulfurat se obține barbotînd hidrogen sulfurat gazos prin apă.) Ce observați?

Sulfatul de cupru (II) reacționează cu hidrogenul sulfurat H_2S și formează sulfura de cupru (II), precipitat negru, insolubil:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS\downarrow + H_2SO_4$$

Scrieți ecuațiile reacțiilor între NaOH, NH_4OH, H_2S pe de o parte și $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$ pe de altă parte.

Reacția este utilizată pentru identificarea ionilor Cu^{2+}.

Importanța biologică a cuprului

Lectură

S-a constatat că ionii de cupru Cu^{2+} *au rol de catalizatori în oxidările intracelulare din organismele vegetale și animale.*

Îmbogățirea solurilor mlăștinoase în săruri solubile de cupru determină creșterea bruscă a fertilității. În concentrație mare, alături de hidroxid de calciu $Ca(OH)_2$, *ionii de cupru au acțiune distructivă asupra dăunătorilor viței de vie. Și în medicină este cunoscută și folosită acțiunea antiseptică a anumitor compuși ai cuprului.*

Dintre organismele animale, conținutul cel mai ridicat în cupru îl au unele moluște. La animalele superioare, cuprul se acumulează, în special, în ficat. (Doza zilnică pentru om este aproximativ 5 mg cupru.) O cantitate insuficientă duce la slăbirea vitezei de refacere a hemoglobinei și la apariția anemiei. Aceasta se poate remedia prin introducerea, în alimentație, a alimentelor cu un aport ridicat de cupru (lapte, drojdie de bere). S-a constatat că celulele diferitelor tumori sînt deficitare în cupru.

Exerciții și probleme

1) Aveți, la mesele de lucru, următoarele:
— soluții: sulfat de cupru $CuSO_4$, azotat de cupru $Cu(NO_3)_2$, clorură de cupru $CuCl_2$, amoniac în apă NH_4OH, hidroxid de sodiu NaOH, acid clorhidric HCl concentrat, acid sulfuric H_2SO_4 diluat și concentrat, acid azotic, hidrogen sulfurat H_2S;
— substanțe solide: cupru (bucăți; sîrmă sau plasă), plumb (bucăți).
Scrieți ecuațiile reacțiilor posibile dintre aceste substanțe, care se bazează pe proprietățile chimice ale cuprului și ale sărurilor de cupru.

2) Se dă următoarea schemă de reacții:

$$CuCl_2 + NaOH \longrightarrow a + b$$

$$a \xrightarrow{t^\circ C} \underset{\text{negru}}{CuO} + c$$

Se cere:
— semnificația literelor *a*, *b* și *c*,
— ecuațiile reacțiilor chimice,
— de ce este posibilă reacția de schimb dublu?

3) Cum se pot separa cele două metale dintr-un aliaj de cupru și zinc? Pe ce se bazează reacția chimică de separare?

4) Care dintre afirmațiile de mai jos sînt corecte:
a) acidul sulfuric concentrat atacă cuprul cu degajare de hidrogen,
b) acidul clorhidric concentrat atacă cuprul, la cald, cu degajare de hidrogen,
c) acidul azotic concentrat atacă cuprul cu degajare de hipoazotidă NO_2,
d) acidul sulfuric concentrat, la cald, atacă cuprul cu degajare de SO_2.

5) a) Care dintre următoarele perechi de reactanţi pot reacţiona şi de ce?

$$Cu + Zn^{2+} \longrightarrow; \quad Cu^{2+} + Hg \longrightarrow$$
$$Cu + Hg^{2+} \longrightarrow; \quad Cu^{2+} + Zn \longrightarrow$$
$$Cu + Fe^{2+} \longrightarrow; \quad Cu^{2+} + Fe \longrightarrow$$

b) Scrieţi ecuaţiile reacţiilor posibile, indicînd transferul de electroni.

c) Deduceţi rolul atomului de cupru Cu şi al ionului de cupru (II) Cu^{2+}.

6) Cît hidrogen se degajă, în grame şi în moli, prin acţiunea acidului clorhidric 20% asupra a 10 g aliaj cu compoziţia procentuală 60% Cu şi 40% Zn?

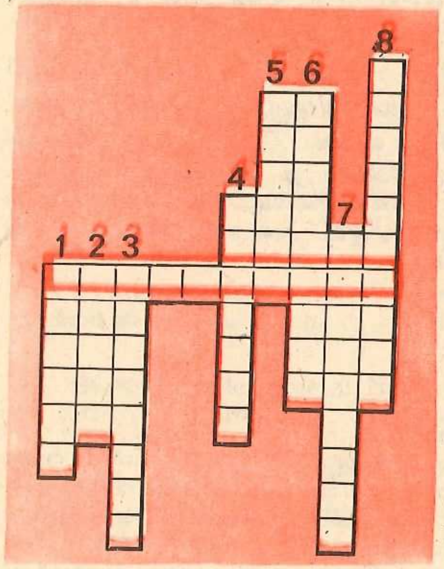


Fig. 11.19. Rebus chimic

7) Completaţi şirurile verticale din figura 11.19, cu informaţiile de mai jos, astfel încît, pe orizontală să obţineţi denumirea soluţiei amoniacale de sulfat de cupru, folosită în industria textilă pentru dizolvarea celulozei:

1. Sare de cupru, folosită împreună cu hidroxidul de calciu $Ca(OH)_2$, pentru protejarea viţei-de-vie contra manei.
2. Element care stă la baza electrotehnicii.
3. Precipitatul albastru, care se formează la tratarea ionului de cupru (II) Cu^{2+} cu o bază solubilă.
4. Rolul jucat de ionul de cupru (II) Cu^{2+} în reacţia cu metalele plasate înaintea lui în seria de activitate chimică.
5. Minereu de cupru.
6. Minereu de cupru, baza metalurgiei cuprului prin procedeul pirometalurgic.
7. Rolul atomului de cupru în reacţie cu ionii metalelor care îl urmează în seria de activitate chimică.
8. Operaţia de acoperire a obiectelor casnice din alamă cu un strat de staniu.

11.4. Zincul şi mercurul

11.4.1. Structura atomilor de zinc şi mercur

Zincul Zn şi mercurul sau hidrargirul Hg sînt metale care fac parte din grupa secundară II *b*. Structura atomică şi configuraţia electronică a acestor două elemente este ilustrată pe figurile 11.20, 11.21, 11.22 şi 11.23. Remarcăm că pe ultimul strat electronic aceste două elemente au cîte doi electroni.

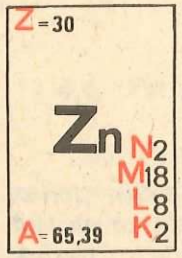


Fig. 11.20. Căsuţa zincului în sistemul periodic

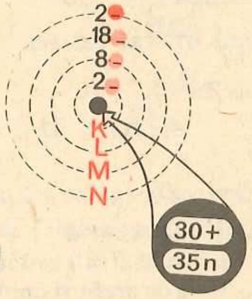


Fig. 11.21. Structura atomului de zinc (Izotopul $^{65}_{30}Zn$)

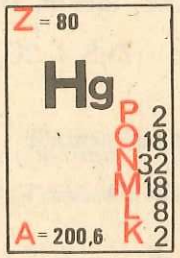


Fig. 11.22. Căsuţa mercurului în sistemul periodic

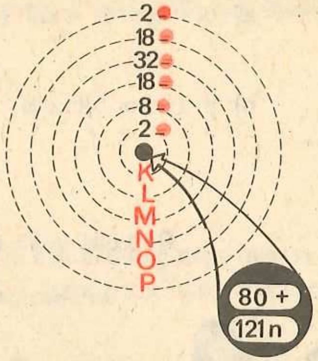


Fig. 11.23. Structura atomului de mercur (Izotopul $^{201}_{80}Hg$)

11.4.2. Stare naturală

În natură nu se găsesc decît foarte rar în stare nativă (liberă), ci numai sub formă de compuşi.

Cele mai importante minereuri ale zincului sînt: blenda (sulfura de zinc ZnS) şi smithsonitul (carbonatul de zinc $ZnCO_3$).

Cel mai răspîndit minereu al mercurului este cinabrul (sulfura de mercur HgS).

11.4.3. Obţinere

Obţinerea zincului are loc în două etape.

1. Transformarea minereului în oxid prin:

a) prăjire (ardere) în aer, dacă minereul utilizat este sulfura de zinc ZnS:

$$2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$$

b) descompunere termică, dacă se utilizează carbonatul de zinc $ZnCO_3$:

$$ZnCO_3 \xrightarrow{t°C} ZnO + CO_2$$

2. Reducerea oxidului de zinc ZnO cu cărbune:

$$ZnO + C = Zn + CO$$

Astăzi zincul se obţine şi prin electroliza sulfatului de zinc, obţinut pe două căi:

a) dizolvarea oxidului de zinc, ZnO, în acid sulfuric H_2SO_4

$$ZnO + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2O$$

b) prăjirea blendei, ZnS, într-un volum limitat de aer

$$ZnS + 2O_2 = ZnSO_4$$

Demonstraţie experimentală

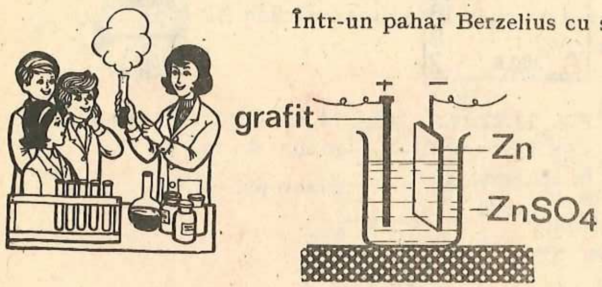


Fig. 11.24. Electroliza soluţiei de sulfat de zinc

Într-un pahar Berzelius cu soluţie de sulfat de zinc $ZnSO_4$ (aproximativ 200 ml) se introduce un electrod de grafit şi unul dintr-o placă de zinc Zn (fig. 11.24). Se leagă cei doi electrozi la o sursă de curent: grafitul la polul pozitiv (anodul), iar placa de zinc la cel negativ (catodul). Se închide circuitul. După scurt timp se observă degajarea unor bule de gaz în spaţiul anodic (în jurul grafitului), iar pe placa de zinc se depune un strat lucitor de zinc.

În soluţie sînt prezenţi ioni de zinc Zn^{2+} şi sulfat SO_4^{2-}, proveniţi din sulfatul de zinc $ZnSO_4$ (compus ionic) şi ioni hidrogen H^+ şi oxidril HO^-, proveniţi prin ionizarea slabă a apei.

Au loc următoarele procese:

— ionii de zinc Zn^{2+} se îndreaptă spre catod, unde se transformă în atomi, prin acceptare de electroni:

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$$

— ionii de hidroxil se îndreaptă spre anod, unde se descompun prin cedare de electroni:

$$2HO^- \longrightarrow H_2O + O + 2e^-$$

— atomii de oxigen se unesc şi formează oxigenul molecular gazos, care se degajă la anod:

$$O + O = O_2\uparrow$$

Obţinerea mercurului din cinabru HgS este mult mai uşoară din cauza instabilităţii termice a oxidului de mercur HgO, format prin prăjirea sulfurii de mercur HgS în aer. Au loc următoarele reacţii chimice:

Analizaţi reacţiile din punct de vedere al tipului în care se încadrează.

$$2HgS + 3O_2 = 2HgO + 2SO_2$$

$$2HgO \xrightarrow{t°C} 2Hg + O_2\uparrow$$

$$2HgS + 2O_2 \longrightarrow 2Hg + 2SO_2\uparrow$$

Simplificînd prin 2, reacţia de obţinere a mercurului prin prăjirea cinabrului HgS este:

$$HgS + O_2 = Hg + SO_2\uparrow$$

11.4.4. Proprietăţi fizice

Zincul este un metal albastru, iar mercurul un lichid alb-argintiu (singurul metal lichid). Unele constante fizice ale zincului şi mercurului sînt trecute în tabelul 11.6.

Tabelul 11.6

Element \ Proprietate		Densitate g/cm³	Conductivitate electrică	P.t. °C	P.f. °C
Zinc	Zn	7,13	16	419,4	906
Mercur	Hg	13,595	1	−38,87	356,95

Zincul, între 100—150°C, este ductil şi maleabil, iar peste 200°C devine casant. Zincul şi mercurul formează uşor aliaje între ele şi cu alte metale. Aşa cum am mai amintit, aliajele mercurului poartă numele de amalgame.

Amalgamele se mai folosesc încă în tehnica dentară, la plombe. Amalgamele lichide se folosesc la confecţionarea termometrelor de temperatură joasă. Amalgamele solide au numeroase utilizări în industria electrotehnică.

11.4.5. Proprietăţi chimice şi întrebuinţări

Deşi zincul şi mercurul au electronul distinctiv plasat pe penultimul strat, datorită faptului că acest penultim strat electronic este complet populat cu electroni ($18e^-$), ele nu se comportă ca metale tranziţionale:

— nu au valenţă variabilă,

— în compuşi sînt divalenţi, prin participarea la legăturile chimice numai a electronilor din ultimul strat ($2e^-$).

În aer uscat, la rece, sînt stabile. În aer umed se acoperă cu un strat de oxizi, care le apără de oxidare. Aşa se explică faptul că atît zincul cît şi mercurul îşi pierd, în timp, luciul metalic.

Această proprietate a zincului îşi găseşte aplicare la acoperirea fierului (tabla galvanizată).

Încălzite, se combină cu oxigenul din aer, cu formarea oxizilor: MO.

Scrieţi reacţiile chimice de formare a oxizilor şi a halogenurilor de zinc şi de mercur, direct din elemente.

Ambele elemente se combină cu halogenii şi cu sulful (zincul la cald, mercurul la rece), formînd halogenurile MX (M = Zn, Hg, iar X = halogen) şi sulfurile MS.

Demonstraţie experimentală

Se iau cîteva picături de mercur într-un cristalizor mic de sticlă. Se adaugă puţină floare de sulf.

Atenţie! Vaporii de mercur sînt foarte toxici!

Reacţia este folosită la curăţirea locurilor în care a căzut mercur lichid, peste care se presară floare de sulf.

Se mojarează. Conţinutul se va întări, datorită formării sulfurii de mercur HgS neagră, care este solidă.

Zincul, fiind plasat înaintea hidrogenului în seria de activitate chimică, va reacţiona cu apa (numai la cald, deci cu vaporii de apă) şi cu acizii (la rece), cu degajare de hidrogen:

Scrieţi ecuaţiile reacţiilor chimice:
$Zn + HCl \longrightarrow$
$Zn + HNO_3$ diluat $\longrightarrow$
Cum puneţi în evidenţă hidrogenul degajat?

$$H_2O + Zn \xrightarrow{t°C} ZnO + H_2\uparrow$$

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

Zincul foarte pur reacţionează greu cu acizii, datorită stratului protector de hidrogen care se formează la suprafaţă şi care-l apără de atacul mai departe al acidului.

Mercurul, plasat în urma hidrogenului în seria de activitate chimică, nu-l substituie din apă, din hidracizi şi din acidul sulfuric diluat, astfel că aceşti acizi nu atacă mercurul.

Acizii oxigenaţi cu rol oxidant (acidul azotic, acidul sulfuric concentrat) atacă uşor mercurul cu degajarea oxizilor (hipoazotidă NO_2, în cazul acidului azotic şi dioxid de sulf SO_2, în cazul acidului sulfuric concentrat).

— Reacţia cu acidul azotic:

$$3Hg + 2HNO_3 = 3HgO + 2NO + H_2O$$
$$3HgO + 6HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 3H_2O$$
$$\overline{3Hg + 8HNO_3 = 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O}$$

Monoxidul de azot se oxidează în aer:

$$2NO + O_2 = 2NO_2\uparrow$$

— Reacţia cu acidul sulfuric concentrat:

$$Hg + H_2SO_4 = HgO + SO_2\uparrow + H_2O$$
$$HgO + H_2SO_4 = HgSO_4 + H_2O$$
$$\overline{Hg + 2H_2SO_4 = HgSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O}$$

Zincul este atacat şi de baze.

Demonstraţie experimentală

Într-o eprubetă mare se pun granule de zinc Zn sau pulbere de zinc şi o soluţie concentrată de hidroxid de sodiu NaOH.

Hidroxidul de sodiu atacă zincul (îl dizolvă) cu degajare de hidrogen, care poate fi aprins la gura eprubetei.

Reacţia care a avut loc este:

$$Zn + 2NaOH + 2H_2O = Na_2Zn(OH)_4 + H_2\uparrow$$

Zincul şi mercurul, aşa cum s-a mai văzut pînă acum, substituie din săruri ionii metalelor plasate în urma lor în seria de activitate chimică.

Mercurul, cu reactivitate chimică mai scăzută, este scos din săruri de metalele mai reactive, inclusiv de zinc

Daţi exemple de reacţii de acest tip întîlnite în studiul metalelor.

$$HgCl_2 + Zn = Hg + ZnCl_2$$
$$2e^-$$

Demonstraţie experimentală

Se încălzeşte, uşor, pe o sită cu azbest, un creuzet, care conţine un amestec de cinabru HgS (roşu) cu fier Fe. Se observă apariţia bobiţelor de mercur lichid, lucitor şi formarea unui compus negru de sulfură de fier FeS.

$$HgS + Fe = Hg + FeS$$
$$2e^-$$

Ce rol joacă atomii de Zn şi Fe în ultimele două reacţii? Dar ionul Hg^{2+}?

Reacţia este utilizată la obţinerea mercurului.

Zincul şi mercurul, atît ca metale şi aliaje, cît şi sub formă de compuşi, au o largă şi foarte variată utilizare. Unele utilizări ale acestor două metale şi ale compuşilor lor sînt indicate în figurile 11.25 şi 11.26.

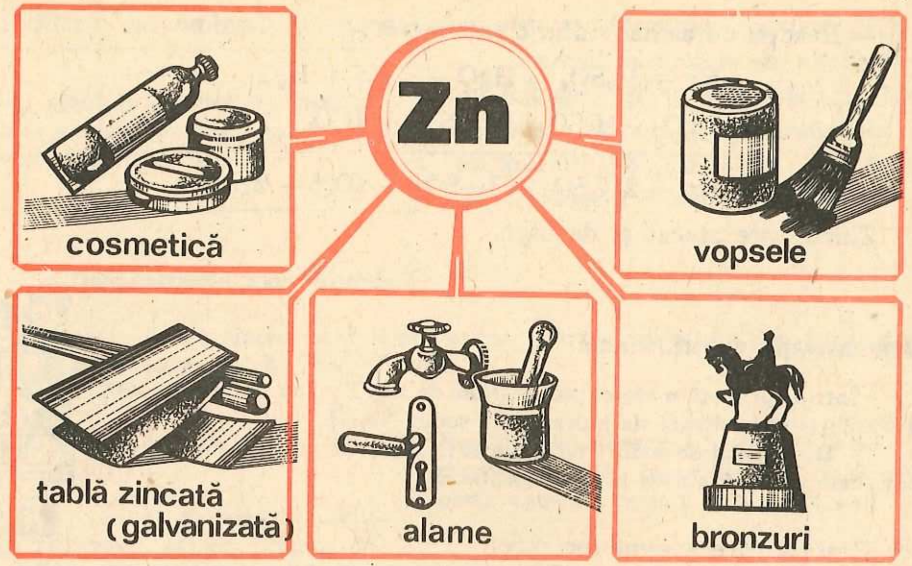


Fig. 11.25.
Unele întrebuințări ale zincului

Fig. 11.26.
Unele întrebuințări ale mercurului

Rolul biologic al mercurului

Lectură

Vaporii de mercur și unii dintre compușii mercurului sînt foarte toxici. În cazul otrăvirii acute cu săruri de mercur (de exemplu cu clorură de mercur $HgCl_2$*), stagnează funcționarea tubului digestiv, însoțită frecvent de vomă, se umflă buzele și gingiile, scade (pînă la încetare) activitatea cardiacă, scade brusc temperatura corpului pînă la o stare de leșin. Doza mortală de clorură de mercur* $HgCl_2$ *este 0,3 g. Ca prim ajutor, se recomandă: vomitive, lapte, albuș de ou crud.*

În industrie și în încăperile unde se lucrează mult cu mercur metalic păstrat în vase deschise există pericolul unei intoxicații lente, cronice, cu vapori de mercur, care pătrund prin piele. Uneori nu apar simptomele unei intoxicații cu mercur decît foarte tîrziu. Simptomele caracteristice intoxicării cronice cu vapori de mercur sînt: gust metalic în gură, slăbirea gingiilor, salivare, ulcerații ale gingiilor, căderea dinților, afecțiuni ale sistemului nervos și ale aparatului digestiv. Din acest motiv se impune o grijă deosebită în manipularea mercurului. Dacă, din neatenție, cade mercur pe masa de lucru, sau pe jos, el se va aduna cu multă grijă. Picăturile foarte fine se vor aduna cu o foiță de staniu, care se amalgamează foarte ușor în contact cu mercurul. Pentru siguranță, în locul pe unde a fost mercur, se presară sulf floare, care reacționează, la rece, cu mercurul formînd sulfura de mercur HgS *neagră.*

Exerciții și probleme

1) Cum se poate extrage mercurul din amalgamul de sodiu Na_xHg_y? Unde este folosită, industrial, această reacție?

2) Cu care din soluțiile substanțelor următoare vor reacționa zincul și mercurul: HCl, HNO_3, H_2SO_4 concentrat și diluat, $AgNO_3$, $CuCl_2$, NaOH.

Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice posibile.

3) Se dizolvă un aliaj în acid azotic concentrat, la cald. Soluția obținută se împarte în două. Într-o porțiune din soluție se adaugă, cu grijă, soluție de amoniac: precipitatul albastru deschis, care apare la început se dizolvă în exces de amoniac și soluția obținută are o colorație albastru-marin închis. În cealaltă porțiune se adaugă, cu atenție, soluție de hidroxid de sodiu: precipitatul format se dizolvă în exces de hidroxid de sodiu și soluția rezultată este incoloră.

Schematic, procesele sînt:

$$\text{Aliaj} + HNO_3\ (\text{conc.}) \xrightarrow{t^\circ C} \underset{\text{Albastru deschis}}{a\downarrow} + b + c + d$$

$$a + NH_4OH \longrightarrow e$$

$$b + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Alb}}{f\downarrow}$$

$$f + NaOH \longrightarrow g$$

Se cer:

a) cele două componente ale aliajului;

b) semnificaţia literelor *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f* şi *g*;

c) ecuaţiile reacţiilor chimice.

4) Aveţi la mesele de lucru un amestec foarte fin de cupru şi zinc, din care nu puteţi separa componentele prin procedee mecanice. Propuneţi cel puţin două procedee chimice, prin care cele două metale să poată fi separate.

5) O cantitate de 10 g amalgam de sodiu Na_xHg_y este tratat cu apă. Se degajă 0,1 g hidrogen. Să se stabilească compoziţia procentuală a amalgamului.

6) Ce cantitate de hidrogen, exprimată în grame şi în moli, se obţine prin acţiunea hidroxidului de sodiu NaOH asupra a 130 g zinc Zn?

7) Completaţi şirurile orizontale din figura 11.27 după informaţiile de la 1 la 8. Dacă rezolvarea este corectă, pe coloana încadrată în roşu veţi obţine numele general al unor aliaje de zinc (plural).

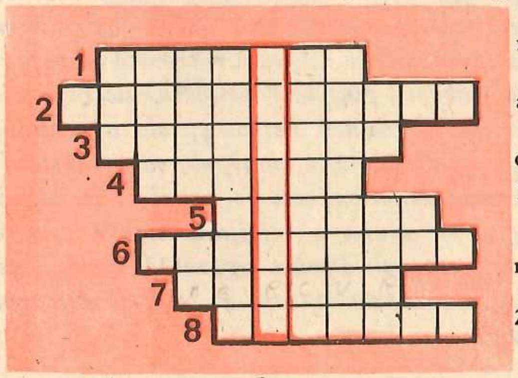


Fig. 11.27. Rebus chimic.

1. Minereu folosit la obţinerea mercurului.
2. Procedeu modern de obţinere a zincului din soluţie.
3. Compus al unui metal alcalin, care dizolvă zincul metalic, cu degajare de hidrogen.
4. Minereu din care se obţine zincul.
5. Acidul care dizolvă uşor mercurul.
6. Rolul zincului în reacţia: $Zn + Hg^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Hg$.
7. Singurul metal lichid.
8. Operaţia de acoperire a oţelului cu un strat protector de zinc.

Anexa 1

Nr. crt.	Denumirea elementului	Simbolul chimic	Numărul atomic Z	Masa atomică relativă*	Masa atomică rotunjită
1	2	3	4	5	6
1	Aluminiu	Al	13	26,98	27
2	Argint	Ag	47	107,9	108
3	Argon	Ar	18	39,95	40
4	Aur	Au	79	197,0	197
5	Azot	N	7	14,01	14
6	Bariu	Ba	56	137,3	137
7	Bismut	Bi	83	209,0	209
8	Bor	B	5	10,81	11
9	Brom	Br	35	79,90	80
10	Cadmiu	Cd	48	112,4	112
11	Calciu	Ca	20	40,08	40
12	Carbon	C	6	12,01	12
13	Cesiu	Cs	55	132,9	133
14	Clor	Cl	17	35,40	35,5
15	Cobalt	Co	27	58,93	59
16	Crom	Cr	24	52,00	52
17	Cupru	Cu	29	63,55	64
18	Fier	Fe	26	55,85	56
19	Fluor	F	9	19,00	19
20	Fosfor	P	15	30,97	31
21	Germaniu	Ge	32	72,59	73
22	Heliu	He	2	4,003	4
23	Hidrogen	H	1	1,008	1
24	Iod	I	53	126,9	127
25	Iridiu	Ir	77	192,2	192
26	Kripton	Kr	36	83,80	84
27	Litiu	Li	3	6,941	7
28	Magneziu	Mg	12	24,31	24
29	Mangan	Mn	25	54,94	55
30	Mercur	Hg	80	200,6	201
31	Molibden	Mo	42	95,94	96
32	Neon	Ne	10	20,18	20
33	Nichel	Ni	28	58,69	59
34	Oxigen	O	8	16,00	16
35	Platină	Pt	78	195,1	195
36	Plumb	Pb	82	207,2	207
37	Poloniu	Po	84	210,0	210
38	Potasiu	K	19	39,10	39
39	Radiu	Ra	88	226,0	226
40	Rubidiu	Rb	37	85,47	85
41	Seleniu	Se	34	78,96	79
42	Siliciu	Si	14	28,09	28
43	Sodiu	Na	11	22,99	23
44	Staniu	Sn	50	118,7	119
45	Stibiu	Sb	51	121,8	122
46	Stronţiu	Sr	38	87,62	88
47	Sulf	S	16	32,07	32
48	Telur	Te	52	127,6	128
49	Titan	Ti	22	47,88	48
50	Thoriu	Th	90	232,0	232
51	Uraniu	U	92	238,0	238
52	Wolfram	W	74	183,9	184
53	Xenon	Xe	54	131,3	131
54	Zinc	Zn	30	65,39	65

* Masele atomice în acest tabel sînt cele care au fost adoptate de Uniunea Internaţională de Chimie în 1983.

Soluția problemei 10) din capitolul 2

Etapele de lucru	Rezolvarea problemei
Ecuația reacției chimice	$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2 + H_2O$
Semnificația în grame	100 g 2 · 36,5 g 44 g
Datele problemei	10 g x y
Stabilirea proporțiilor	$\frac{100\ g}{10\ g} = \frac{73\ g}{x}$; $\frac{100\ g}{10\ g} = \frac{44\ g}{y}$
Determinarea necunoscutelor	$x = \frac{73\ g \cdot 10\ g}{100\ g} = 7,3\ g\ HCl = m_d$; $y = \frac{10\ g \cdot 44\ g}{100\ g} = 4,4\ g\ CO_2$
Determinarea cantității de soluție de HCl 10% utilizată	Relația matematică $c = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$; $m_s = \frac{m_d}{c} \cdot 100$ Rezolvarea numerică $m_s = \frac{7,3\ g \cdot 100}{10} = 73\ g\ sol \cdot HCl\ 10\%$
	R: se dezvoltă 4,4 g CO_2; se utilizează 73 g sol. HCl 10%

Soluția problemei 11) din capitolul 2

Determinarea substanțelor chimice necunoscute

$a = Cl_2$ $d = ZnCl_2$ $g = Zn(OH)_2$ $j = HNO_3$
$b = H_2SO_4$ $e = ZnO$ $h = CO_2$ $k = KCl$
$c = NH_4Cl$ $f = H_2O$ $i = AgNO_3$

Ecuațiile reacțiilor chimice

1) $H_2 + Cl_2 = 2HCl$
2) $2NaCl + H_2SO_4 = 2HCl + Na_2SO_4$
3) $HCl + NH_3 = NH_4Cl$
4) $2HCl + Zn = ZnCl_2 + H_2\uparrow$
5) $2HCl + ZnO = ZnCl_2 + H_2O$
6) $2HCl + Zn(OH)_2 = ZnCl_2 + 2H_2O$
7) $2HCl + Na_2CO_3 = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$
8) $HCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + HNO_3$
9) $6HCl + KClO_3 = KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$

Aplicațiile reacțiilor chimice cuprinse în schemă

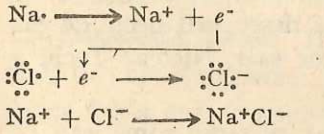
Reacția 1) își găsește aplicație în industrie la sinteza acidului clorhidric.
Reacția 2) își găsește aplicație la obținerea acidului clorhidric în laborator și la obținerea sulfatului de sodiu ca produs secundar.
Reacția 3) se folosește la obținerea clorurii de amoniu în laborator.
Reacția 4) se utilizează în laborator pentru obținerea hidrogenului.
Reacțiile 4), 5) și 6) sînt folosite la obținerea clorurilor.
Reacția 7) este utilizată la recunoașterea carbonaților și obținerea dioxidului de carbon.
Reacția 8) este folosită la recunoașterea acidului clorhidric sau, mai general, la recunoașterea ionului de clor Cl^-.
Reacția 9) este utilizată în laborator pentru obținerea clorului.

Tipurile de legătură prezentate de substanțele subliniate

Molecula de H_2 prezintă legătură covalentă nepolară. Atomii de hidrogen pun în comun electronii de valență și se formează astfel un dublet de electroni în jurul fiecărui atom:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H{:}H$$

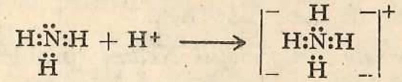
Compusul ionic NaCl se formează în urma unui transfer de electroni. Atomul de sodiu cedează electronul de valență și se transformă în ionul de sodiu Na^+. Atomul de clor acceptă electronul cedat de atomul de sodiu și formează ionul de clor Cl^-.



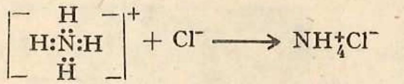
Ionii de sodiu și clor, avînd sarcini de semn contrar, se atrag și se formează compusul ionic: clorura de sodiu.

Clorura de amoniu NH_4Cl. În timpul reacției amoniacului NH_3 cu acidul clorhidric HCl au loc următoarele procese:

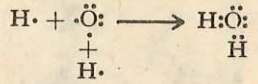
— Formarea ionului amoniu prin legătură donor-acceptor (legătură coordinativă) între azot și hidrogen:



— Formarea compusului NH_4Cl prin exercitarea forței electrostatice de atracție între ionul amoniu NH_4^+ și ionul clorură Cl^-.



Molecula de apă H_2O prezintă legătură covalentă polară:



Cei doi atomi de hidrogen își pun în comun electronii de valență cu doi electroni ai oxigenului, formînd două covalențe.

Perechea comună de electroni este însă deplasată spre atomul de oxigen (element cu puternic caracter electronegativ) și din acest motiv molecula de apă este polară.

Pionierii chimiei românești

Cunoașterea tezaurului științific românesc, a pionierilor deschizători de drumuri și fondatori ai școlii de chimie românească, a reprezentanților de seamă ale diverselor domenii ale chimiei este o datorie patriotică pentru tinerele generații. Ele trebuie să păstreze vie imaginea oamenilor de seamă ai țării, a acelora care au contribuit, prin realizările lor, obținute uneori în condiții vitrege, la atingerea nivelului industrial al României de azi.

În cele ce urmează, ne vom opri, foarte succint, asupra cîtorva personalități proeminente reprezentînd pionieri ai chimiei românești.

Nicolae Teclu (1839—1918) este primul specialist român în industria chimică. Deși a profesat în afara hotarelor țării, și-a închinat toate descoperirile patriei sale, menținînd permanent legătura cu chimiștii români. Nicolae Teclu este recunoscut ca un bun inventator de aparatură chimică. Studiind problemele arderii și ale amestecurilor explozive, el a descoperit becul de gaz care-i poartă numele. Ca o recunoaștere a meritelor sale, Nicolae Teclu a fost ales membru al Academiei Române.

Petru Poni (1841—1925) este unul dintre fondatorii școlii românești de chimie. A elaborat primele manuale de fizică și chimie, bazate pe teoria atomică. Timp de 50 de ani, numeroase generații de elevi și studenți au învățat după aceste manuale. A înființat la Iași, cu multe dificultăți, primul laborator pentru lucrări practice. Activitatea sa de cercetare a fost de-a dreptul prodigioasă față de mijloacele de care dispunea.

Studiul apelor minerale din județul Neamț (problemă repusă în discuție astăzi, după 50 de ani), *Cercetări asupra mineralelor și lacurilor sărate din România*, *Studiul petrolului românesc* — sînt numai cîteva titluri din vasta

Nicolae Teclu

Petru Poni

Constantin Istrati

G.G. Longinescu

Gheorghe Spacu

Radu Cernătescu

sa activitate de cercetare în domeniul chimiei, exemplu de cercetare aplicativă, în scopul cunoașterii și utilizării eficiente a bogățiilor naționale.

Fondator al unor societăți științifice, Petru Poni a pus și bazele publicației «Analele Științifice ale Universității din Iași».

Constantin Istrati (1850—1918) poate fi socotit fondatorul școlii românești de chimie organică. Cartea sa: *Curs elementar de chimie*, tradusă în mai multe limbi, este apreciată de marile personalități din domeniul chimiei pe plan mondial.

Activitatea sa științifică se caracterizează prin legătura strînsă între teorie și practică.

«Imediat ce face o descoperire de știință pură, îi caută o aplicație, se căznește să scoată un folos pentru omenire» spunea Emil Racoviță despre C. Istrati. Aceste cuvinte par desprinse din dezideratele științifice ale zilelor noastre. Printre altele, C. Istrati a descoperit o clasă nouă de coloranți organici. Tot el a pus bazele analizei organice.

Lazăr Edeleanu (1861—1941), un alt chimist român, s-a remarcat prin cercetări în domeniul chimiei petrolului.

Cunoscută și aplicată și astăzi în multe state, metoda de purificare a petrolului lampant cu dioxid de sulf poartă numele său.

G.G. Longinescu (1869—1939) este cunoscut ca un desăvîrșit pedagog, deși în ultima perioadă a carierei sale didactice a fost orb. El a adus contribuții substanțiale în domeniul chimiei organice și mai ales în analiza chimică gravimetrică.

După tratatele sale de chimie, metodice și clare, s-au pregătit serii întregi de chimiști.

Gheorghe Spacu (1883—1955) este creatorul școlii românești de chimie a combinațiilor complexe. Eminent profesor și cercetător, el elaborează sinteze

noi de combinații complexe, metode noi de analiză cantitativă, trecute în normativele internaționale.

Alături de analiza volumetrică și gravimetrică, inițiază aplicarea metodelor fizice în cercetarea chimică.

Radu Cernătescu (1894—1958), primul profesor ieșean de chimie analitică, promovează metodele fizico-chimice de cercetare. Continuă cercetarea chimică în domeniul combinațiilor complexe. Sintetizează substanțe chimice cu acțiune bacteriostatică.

Eugen Angelescu (1896—1968) personalitate marcantă a învățămîntului și cercetării din domeniile chimiei organice, a introdus metodele fizice în cercetarea compușilor organici. Preocupat de aspectele aplicative ale cercetărilor sale, a obținut rezultate valoroase, unanim recunoscute, în domeniul chimiei coloidale.

Costin D. Nenițescu

Costin D. Nenițescu (1902—1970), personalitate marcantă a chimiei românești, a adus valoroase contribuții la dezvoltarea chimiei organice, recunoscute pe plan mondial. Studiile sale din domeniul chimiei hidrocarburilor, sintezei unor cicluri, polimerizări, reacțiilor catalitice, mecanismelor de reacție, sînt apreciate în mod deosebit și au impus școala de chimie organică românească. Avînd preocupări multiple, a dat manuale și tratate valoroase pentru învățămîntul chimic de toate gradele.

* * *

Savanții români în domeniul chimiei nu s-au limitat numai la activitatea de cercetare sau de predare. Cei mai mulți au luptat și pe plan social-politic. Învingînd inerția și dezinteresul oficialităților vremii, au reușit cu mari greutăți să organizeze învățămîntul de chimie, să inițieze și să dezvolte cercetările în acest domeniu, să fondeze societăți și reviste de chimie.

Paralel cu activitatea științifică desfășurată, mulți dintre înaintașii remarcabili ai chimiei românești s-au făcut cunoscuți și ca militanți pe tărîm social.

Acestor savanți, precum și altora, rămași poate anonimi, le datorăm culmile pe care se situează astăzi chimia românească.

În zilele noastre, activitatea chimiștilor români este cunoscută și apreciată în toată lumea. Problematica cercetărilor se înscrie în coordonatele chimiei mondiale, urmărind totodată și legarea științei de practică, mai ales valorificarea eficientă a bogățiilor țării. Chimia românească are astăzi o contribuție remarcabilă în ridicarea bunăstării poporului nostru.

Bibliografie

1) Albu D. Constantin, Brezeanu Maria, Mică enciclopedie de chimie, Editura Enciclopedică Română, Buc., 1974.
2) Colectiv sub coordonarea Dr. Bălănescu Grigore, Dicționar de chimie, Editura Tehnică, Buc., 1964.
3) Nenițescu D. Costin, Chimie generală, Editura Didactică și Pedagogică, Buc., 1972.
4) Beral Edith, Zapan Mihai, Chimie anorganică, Editura Tehnică, Buc., 1968.
5) Negoiu D., Tratat de chimie anorganică, Vol. I și II, Editura Tehnică, Buc., 1972.
6) Ripan Raluca, Ceteanu Ion, Chimia metalelor, Vol. I și II, Editura Didactică și Pedagogică, Buc., 1967 și 1969.
7) Colectiv sub coordonarea Albert F.M., Chimie generală, Editura Didactică și Pedagogică, Buc., 1967.
8) Macarovici C., Petrescu D., Chimie generală, Editura Didactică și Pedagogică, Buc., 1968.
9) Glinka N.L., Chimie generală, Editura Tehnică, Buc., 1958.
10) Risavi I., Ionescu I., Chimie și probleme de chimie, Editura Tehnică, Buc., 1974.
11) Pauling Linus, Chimie generală, Editura Științifică, Buc., 1972.
12) Parteni Elena, Codreanu Maria, Petrovici Margareta, Rădulescu Nicolae, Experiențe de chimie pentru licee, Editura Didactică și Pedagogică, Buc., 1965.
13) Marghidan D., Lucrări practice de chimie, Editura Didactică și Pedagogică, Buc., 1964.
14) Dreyfus M., Donodini J.C., Chimie, Ed. Classiques Hachette, Paris, 1967.
15) Cessac J., Tréherme, G., Chimie, Edit. Fernand Nathan, Paris, 1967.
16) Nenițescu D. Costin, Manuale de chimie pentru anii I-II-III-IV liceu, Editura Didactică și Pedagogică, Buc.
17) Sava Marieta, Ailoaie Maria, Ionescu Ecaterina, Albu C-tin, Manuale de chimie pentru clasele IX și X, școală generală, Editura Didactică și Pedagogică, Buc.
18) Lecocq J., Willems M., Chimie générale, Edit. H. Dessain, Belgique, 1970.

Au fost consultate manuale, caiete de chimie și reviste de specialitate din U.R.S.S., R.P. Ungară, R.D. Germană și Suedia.

Cuprins

CAP. 1. Introducere în studiul elementelor chimice

1.1. Structura atomului ... 3
1.2. Sistemul periodic al elementelor ... 10
1.3. Elemente cu caracter electropozitiv și elemente cu caracter electronegativ ... 13
1.4. Legături chimice ... 15
Exerciții și probleme — întrebări recapitulative ... 21

Partea întîi

NEMETALE

CAP. 2. Noțiuni despre grupa a VII-a principală a sistemului periodic al elementelor

2.1. Caractere generale ... 25
2.2. Clorul Cl ... 29
Probleme recapitulative ... 36
2.3. Clasificarea combinațiilor anorganice ale clorului ... 37
2.4. Acidul clorhidric HCl ... 38
2.5. Sărurile acidului clorhidric ... 46
2.6. Cele mai importante combinații oxigenate ale clorului ... 47
Exerciții și probleme recapitulative ... 50

CAP. 3. Noțiuni despre grupa a VI-a principală a sistemului periodic al elementelor

3.1. Caractere generale ... 53
3.2. Sulful (pucioasa) S ... 57
3.3. Clasificarea combinațiilor anorganice ale sulfului ... 62
3.4. Acidul sulfuric (vitriolul) H_2SO_4 ... 63
Exerciții și probleme recapitulative ... 71

CAP. 4. Noțiuni despre grupa a V-a principală a sistemului periodic al elementelor

4.1. Caractere generale ... 73
4.2. Azotul (nitrogenul) N ... 77
4.3. Clasificarea combinațiilor anorganice ale azotului ... 78
4.4. Amoniacul NH_3 ... 79
4.5. Sărurile de amoniu ... 84
Probleme recapitulative ... 86
4.6. Acidul azotic HNO_3 ... 87
Circuitul azotului în natură (Lectură) ... 93
4.7. Fosforul ... 95
4.8. Clasificarea combinațiilor anorganice ale fosforului ... 100
4.9. Acidul fosforic ... 102
4.10. Sărurile acidului fosforic ... 103
Circuitul fosforului în natură (Lectură) ... 104
4.11. Rolul elementelor nutritive în creșterea și dezvoltarea plantelor. Îngrășăminte chimice ... 105
Exerciții și probleme recapitulative ... 107

CAP. 5. Noțiuni despre grupa a IV-a principală a sistemului periodic al elementelor

5.1. Caractere generale ... 110
5.2. Carbonul ... 113
Varietăți de cărbuni artificiali (Lectură) ... 120
5.3. Clasificarea compușilor carbonului ... 122
5.4. Monoxidul de carbon ... 123
5.5. Dioxidul de carbon ... 125
5.6. Acidul carbonic ... 129
5.7. Sărurile acidului carbonic, carbonații ... 130
Exerciții și probleme recapitulative ... 131
5.8. Siliciul ... 132
5.9. Clasificarea combinațiilor siliciului ... 134
5.10. Dioxidul de siliciu ... 134
5.11. Sticla. Produsele ceramice ... 136
Exerciții recapitulative ... 138

Partea a doua

METALE

CAP. 6. Caractere generale ale metalelor

6.1. Poziția metalelor în sistemul periodic ... 140
6.2. Proprietățile fizice ale metalelor ... 141
6.3. Proprietățile mecanice ale metalelor ... 143
6.4. Proprietățile chimice ale metalelor ... 144
6.5. Seria de activitate ... 151
6.6. Aliaje ... 155
Exerciții și probleme recapitulative ... 157

CAP. 7. Noțiuni despre grupa I principală a sistemului periodic al elementelor

7.1. Caractere generale ... 159
7.2. Hidroxidul de sodiu (NaOH) ... 165
7.3. Carbonatul de sodiu (Na_2CO_3) ... 169
Exerciții și probleme recapitulative ... 173

CAP. 8. Noţiuni despre grupa a II-a principală a sistemului periodic al elementelor

8.1. Caractere generale 175
8.2. Compuşi mai importanţi ai calciului 180
Rolul biochimic al sărurilor de calciu (Lectură) 191
Exerciţii şi probleme recapitulative 192

CAP. 9. Aluminiul

9.1. Structura atomului de aluminiu 194
9.2. Starea naturală a aluminiului 195
9.3. Obţinerea aluminiului 195
9.4. Proprietăţile fizice ale aluminiului 197
9.5. Proprietăţile chimice ale aluminiului 199
Exerciţii şi probleme recapitulative 202

CAP. 10. Staniul şi plumbul

10.1. Caractere generale 204
10.2. Proprietăţi fizice 205
10.3. Proprietăţi chimice 205
Rolul biologic al plumbului (Lectură) 208
Exerciţii şi probleme recapitulative 208

CAP. 11. Metale tranziţionale

11.1. Caractere generale 210
11.2. Fierul 214
Rolul biologic al fierului (Lectură) 226
Exerciţii şi probleme recapitulative 227
11.3. Cuprul 228
Importanţa biologică a cuprului (Lectură) 235
Exerciţii şi probleme 235
11.4. Zincul şi mercurul 236
Rolul biologic al mercurului (Lectură) 242
Exerciţii şi probleme 243
Anexe 244

Nr. colilor de tipar : 16
Bun de tipar : 25.10.1986

Com nr. 60 421/33 028
Combinatul Poligrafic
„CASA SCÎNTEII"
Bucureşti — R.S.R.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Nivelul energetic: Perioadă	Strat	Grupe principale I^a	II^a	III^b	IV^b	V^b	VI^b	VII^b	VIII^b	VIII^b	VIII^b	I^b	II^b	Grupe principale III^a	IV^a	V^a	VI^a	VII^a	VIII^a
1	K							1 H Hidrogen 1,008	2 He Heliu 4,003										
2	L	3 Li Litiu 6,941	4 Be Beriliu 9,012											5 B Bor 10,81	6 C Carbon 12,01	7 N Azot 14,01	8 O Oxigen 16,00	9 F Fluor 19,00	10 Ne Neon 20,18
3	M	11 Na Sodiu 22,99	12 Mg Magneziu 24,31											13 Al Aluminiu 26,98	14 Si Siliciu 28,09	15 P Fosfor 30,97	16 S Sulf 32,07	17 Cl Clor 35,45	18 Ar Argon 39,95
4	N	19 K Potasiu 39.10	20 Ca Calciu 40.08	21 Sc Scandiu 44,96	22 Ti Titan 47.88	23 V Vanadiu 50.94	24 Cr Crom 52,00	25 Mn Mangan 54,94	26 Fe Fer 55,85	27 Co Cobalt 58,93	28 Ni Nichel 58,69	29 Cu Cupru 63,55	30 Zn Zinc 65,39	31 Ga Galiu 69.72	32 Ge Germaniu 72,59	33 As Arsen 74,92	34 Se Seleniu 78,96	35 Br Brom 79,90	36 Kr Kripton 83,80
5	O	37 Rb Rubidiu 85,47	38 Sr Stronțiu 87,62	39 Y Ytriu 88,91	40 Zr Zirconiu 91,22	41 Nb Niobiu 92,21	42 Mo Molibden 95,94	43 Tc Technețiu 98,91	44 Ru Ruteniu 101,1	45 Rh Rhodiu 102,9	46 Pd Paladiu 106,4	47 Ag Argint 107,9	48 Cd Cadmiu 112,4	49 In Indiu 114,8	50 Sn Staniu 118,7	51 Sb Stibiu 121,8	52 Te Telur 127,6	53 I Iod 126.9	54 Xe Xenon 131,3
6	P	55 Cs Cesiu 132,9	56 Ba Bariu 137,3	57 La Lantan 138 (58–71)	72 Hf Hafniu 178,5	73 Ta Tantal 180,9	74 W Wolfram 133,9	75 Re Reniu 186,2	76 Os Osmiu 190,2	77 Ir Iridiu 192,2	78 Pt Platină 195,1	79 Au Aur 197,0	80 Hg Mercur 200,6	81 Tl Taliu 204,4	82 Pb Plumb 207,2	83 Bi Bismut 209,0	84 Po Poloniu (210,0)	85 At Astatin (210,0)	86 Rn Radon (222,0)
7	Q	87 Fr Franciu (223,0)	88 Ra Radiu (226,0)	89 Ac Actiniu (227,0) (90-103)	104 Ku Kurceatoviu (258,0)	105 Hn Hahniu (262,0)													

LANTANIDE

57 La 138,9	58 Ce Ceriu 140,1	59 Pr Praseodim 140,9	60 Nd Neodim 144,2	61 Pm Prometiu 144,9	62 Sm Samariu 150,4	63 Eu Europiu 152,0	64 Gd Gadoliniu 157,3	65 Tb Terbiu 158,9	66 Dy Disprosiu 162,5	67 Ho Holmiu 164,9	68 Er Erbiu 167,3	69 Tm Tuliu 168,9	70 Yb Yterbiu 173,0	71 Lu Lutețiu 175,0
89 Ac (227,0)	90 Th Toriu 232,0	91 Pa Protactiniu 231,0	92 U Uraniu 238,0	93 Np Neptuniu 237,0	94 Pu Plutoniu (239,1)	95 Am Americiu (243,1)	96 Cm Curiu (247,1)	97 Bk Berkeliu (247,1)	98 Cf Californiu (252,1)	99 Es Einsteiniu (252,1)	100 Fm Fermiu (257,1)	101 Md Mendeleeviu (256,1)	102 No Nobeliu (259,1)	103 Lr Lawrenciu (260,1)

ACTINIDE